

Wachstumskinetik der Gruppe-III-Nitride bei großen Gitterfehlanpassungen

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von Andreas Kraus
aus Lutherstadt Wittenberg

eingereicht am: 12.10.2015
Disputation am: 14.12.2015

1. Referent: Prof. Dr. A. Hangleiter
2. Referent: Prof. Dr. A. Waag

Druckjahr: 2016

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik, vertreten durch den Mentor dieser Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- A. Kraus, S. Hammadi, J. Hisek, R. Buß, H. Jönen, H. Bremers, U. Rossow, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, and A. Hangleiter, *Growth and characterization of InGaN by RF-MBE*, J. Cryst. Growth., Proceedings of the 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE). **323**, 72 (2011).
- A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Double-Pulsed Growth of InN by RF-MBE*, J. Electron. Mater. **42**, 849 (2013).
- E. Sakalauskas, Ö. Tuna, A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, C. Giesen, M. Heuken, A. Hangleiter, G. Gobsch, and R. Goldhahn, *Dielectric function and bowing parameters of InGaN alloys*, Phys. Status Solidi (b) **249**, 485 (2012).

Tagungsbeiträge:

- A. Kraus, C. Hein, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Double-pulsed growth of InN: from islands to a coalesced surface* (Vortrag), Deutscher MBE-Workshop, Darmstadt (2014).
- A. Kraus, C. Hein, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Double-pulsed growth of InN: from islands to a coalesced surface* (Poster), International Workshop on Nitride Semiconductors, Breslau (2014).
- A. Kraus, C. Hein, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Influence of substrate material on InN island nucleation during double-pulsed PAMBE* (Vortrag), DPG Frühjahrstagung, Dresden (2014).
- A. Kraus, C. Hein, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Island nucleation and evolution during double-pulsed growth with PAMBE* (Vortrag), Deutscher MBE-Workshop, Dresden (2013).

-
- A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Island nucleation during double-pulsed growth of InN with RF-MBE*. (Vortrag), DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2013).
 - A. Kraus, C. Hein, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Grain evolution and kinetics of double-pulsed growth of InN* (Poster), International Conference on Nitride Semiconductors, Washington (2013).
 - A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Double-pulsed growth of InN by RF-MBE* (Vortrag), Deutscher MBE-Workshop, Hannover (2012).
 - A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Double-pulsed growth of InN by RF-MBE* (Vortrag), Electronic Materials Conference, State College (2012).
 - A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Pulsed growth of Ga_{1-x}In_xN and InN with large x by MBE* (Vortrag), DPG Frühjahrstagung, Berlin (2012).
 - A. Kraus, E. R. Buß, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Growth and characterization of InN by RF-MBE* (Vortrag), DPG Frühjahrstagung, Dresden (2011).
 - A. Kraus, E. R. Buß, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Pulsed growth of InN by RF-MBE* (Vortrag), Deutscher MBE-Workshop, Berlin (2011).
 - A. Kraus, E. R. Buß, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Growth and characterization of InGa_N by RF-MBE* (Vortrag), DGKK Workshop, Aachen (2010).
 - A. Kraus, E. R. Buß, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Growth and characterization of InGa_N by RF-MBE* (Poster), International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin (2010).

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1. Einleitung	5
2. Das Materialsystem der Gruppe-III-Nitride	9
2.1. Strukturelle Eigenschaften	9
2.1.1. Kristallstruktur	9
2.1.2. Bandstruktur	12
2.1.3. Ternäre Verbindungen	14
2.2. Herstellung der Gruppe-III-Nitride mittels Epitaxie	15
2.2.1. Methoden und Technologien	15
2.2.2. Wachstumsdiagramm der Nitride	18
2.3. Heteroepitaxie	20
2.3.1. Verzerrung	21
2.3.2. Kritische Schichtdicke	22
2.3.3. Relaxation und Defekte	25
3. Molekularstrahlepitaxie	31
3.1. Technische Grundlagen	31
3.1.1. Vakuum	31
3.1.2. Materialquellen	33
3.2. Grundlagen des Wachstums	38
3.3. Züchtungsmethoden mittels MBE	41
4. Charakterisierungsmethoden	45
4.1. Laserreflektometrie	45
4.2. Reflexionselektronenbeugung	47
4.2.1. Wellenlänge und Wellenvektor der Elektronen	48
4.2.2. Kristallorientierung und Oberflächenrekonstruktionen	50
4.2.3. Grundlagen der Streutheorie	52
4.3. Rasterkraftmikroskopie	55

4.4. Rasterelektronenmikroskopie	57
4.5. Hochauflösende Röntgendiffraktometrie	58
5. InN-Wachstum mit unterschiedlichen Methoden	61
5.1. Konventionelles Wachstum	61
5.2. Metallfluss-moduliertes Wachstum	64
5.3. Doppelt-gepulstes Wachstum	67
5.4. Fazit	70
6. InN-Wachstum mittels doppelt gepulster MBE	73
6.1. Einfluss der Wachstumsparameter	73
6.1.1. Anzahl der Perioden	73
6.1.2. Wachstumstemperatur	79
6.1.3. V/III Verhältnis	90
6.2. Einfluss des Substrates	98
6.2.1. Al ₂ O ₃ -Substrat	98
6.2.2. AlN/Al ₂ O ₃ -Substrate	101
6.2.3. Bulk-GaN-Substrate	103
6.3. Wachstumsmodell	110
6.4. Simulation	123
6.4.1. Das Simulationsprogramm	123
6.4.2. Simulationsergebnisse	124
7. Wachstum von GaInN	129
7.1. Konventionelles Wachstum	129
7.2. GaInN Wachstum mittels Doppelpuls-Verfahren	133
7.2.1. Gallium-Surfactant-Effekt	133
7.2.2. GaInN mit hohen Indiumgehalten	138
8. Ausblick	143
A. Anhang I	145
A.1. Probenpräparation	145
B. Anhang II	147
B.1. Simulationsprogramm	147

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand das Wachstum und die Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden bei großen Gitterfehlانpassungen. Hauptaugenmerk der Charakterisierung der mittels plasmagestützter Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsenen Schichten wurde dabei auf die Oberflächenmorphologie sowie auf die kristalline Struktur gelegt. Als Substrate für das Wachstum dienten zu großen Teilen mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellte Galliumnitrid-Templates. Einige Proben wurden zudem auf Saphirsubstraten sowie auf GaN-Pseudosubstraten gewachsen.

Der erste Teil der Arbeit widmet sich einem Vergleich zwischen drei verschiedenen Methoden für das Wachstum von InN auf (0001)-GaN-Oberflächen mittels MBE. Neben dem konventionellem Wachstum, bei dem sämtliche Quellmaterialien gleichzeitig angeboten wurden, wurde das metallflussmodulierte Wachstum, bei dem der Indiumfluss gepulst wurde, untersucht. Als dritte Methode wurde ein Doppelpuls-Verfahren vorgestellt, bei dem zwischen Indium- und Stickstofffluss alterniert wird. Pro Indiumpuls wird dabei weniger als eine Monolage Indium auf die Oberfläche gebracht.

Die Charakterisierung der Proben ergab für das konventionelle Wachstum eine körnige Struktur mit Korndurchmessern von einigen Nanometern. Diese körnige Struktur geht in eine säulenförmige über, wenn der Indiumfluss moduliert wird. Die Morphologie der mit dem Doppelpuls-Verfahren gewachsenen InN-Schicht hebt sich von den anderen dahingehend ab, dass mehrere Mikrometer große Inseln entstanden sind, die teilweise atomare Stufen aufweisen.

Diese großen Inseln gaben den Anlass, im größten Teil dieser Arbeit das Doppelpuls-Verfahren weiter zu untersuchen und dabei die Wachstumskinetik zu studieren. Zu diesem Zweck wurden mehrere Probenserien gewachsen, die an unterschiedlichen Fragestellungen adressiert waren. Neben der Variation der Periodenzahl zur Untersuchung der Evolution der Inseln, wurde der Einfluss der Wachstumstemperatur, des V/III Verhältnisses sowie verschiedener Substratmaterialien und damit der Einfluss von Defekten untersucht. Anhand der Variation

der Periodenzahl wurde unter anderem festgestellt, dass sich schon nach wenigen Perioden eine konstante Höhe der Inseln einstellt. Das temperaturabhängige Wachstum ergab eine kritische Temperatur von $T = 480^\circ\text{C}$ unterhalb der sich die Inseln nicht entwickeln. Zusätzlich konnte die Aktivierungsenergie für die Diffusion von In-Atomen auf (0001)-GaN-Oberflächen von $E_a = 0,6\text{ eV}$ bestimmt werden. Der Einfluss des V/III-Verhältnisses ist am Beispiel von extrem stickstoffreichen sowie extrem indiumreichen Wachstum aufgezeigt worden. Es ergab sich hierbei, dass unter den stickstoffreichen Bedingungen kein entsprechendes Inselwachstum stattfindet, wohingegen das indiumreiche Wachstum in einer schnellen Akkumulation der Indiumatome zu Tröpfchen führt. Aus den Unterschieden die sich ergeben, wenn das Wachstum auf GaN-Templates oder auf GaN-Pseudosubstraten stattfindet, kann darauf geschlossen werden, dass sowohl Stufenkanten als auch Versetzungen zur Keimbildung für die Inseln dienen. Zusätzlich wurde festgestellt, dass es zu spiralförmigem Wachstum auf den GaN-Templates kommt, nicht aber auf den GaN-Pseudosubstraten.

Anhand dieser Ergebnisse wurde ein Modell erstellt, welches auf der Ausbildung einer metallischen Deckschicht basiert. Das Modell beschreibt dabei das Zusammenspiel von In-Effusion aus dem Tiegel, Diffusion der In-Atome auf der Oberfläche, InN-Dekomposition und In-Desorption. Vor allem die Dekomposition spielt dabei eine entscheidende Rolle. Diese führt mit fortlaufendem Wachstum und größer werdenden Inseln zu einer weiteren Quelle für Indiumatome, sodass es zu einem bestimmten Zeitpunkt zur Übersättigung kommt und somit zur Entstehung einer metallischen Deckschicht. Anhand von in-situ Reflexionselektronenbeugung konnte festgestellt werden, dass sich diese Deckschicht bei Wachstumstemperaturen oberhalb von 480°C und moderaten Stickstoffflüssen innerhalb der ersten Perioden ausbildet.

Da es der Stand der heutigen Technologie noch nicht erlaubt, das Wachstum orts- und zeitaufgelöst zu beobachten, wurde zur Bestätigung oder Falsifizierung des Modells eine Monte-Carlo-Simulation generiert. Diese Simulation ermöglicht es, das Zusammenspiel von Effusion, Diffusion, Dekomposition und Desorption nachzustellen. Simuliert wurde der Einfluss der Wachstumstemperatur sowie die Anzahl der Perioden. Trotz einiger vereinfachender Annahmen, stimmen die Ergebnisse dieser Simulation gut mit den Experimenten überein.

Im dritten Teil der Arbeit wird das Wachstum von GaInN beleuchtet. Zunächst wurde auch hier das konventionelle Wachstum betrachtet. Experimente zur Untersuchung des Indiumeinbaus bei verschiedenen Temperaturen zeigten, dass die Einbaueffizienz mit steigenden Temperaturen stark abnimmt. Bis zu einem Indi-

umgehalt von etwa 30% zeigte sich der Indiumeinbau als unabhängig von dem Flussverhältnis $\Phi_{\text{In}}/(\Phi_{\text{In}} + \Phi_{\text{Ga}})$. Darüber hinaus nimmt die Einbaueffizienz allerdings drastisch ab, sodass GaInN-Schichten mit einem Indiumgehalt über 30% nicht realisiert werden konnten.

Auch auf das Wachstum von GaInN wurde das Doppelpuls-Verfahren angewendet. Hierbei zeigte sich, dass bei einem Ga-Angebot von 7% ein Surfactant-Effekt entsteht. Das Wachstum resultierte in InN-Schichten die eine sehr glatte und nahezu vollständig koaleszierte Oberfläche aufweisen. XRD-Untersuchungen lassen vermuten, dass das angebotene Gallium mit dem Indium eine sehr dünne GaInN-Schicht auf der Oberfläche bildet. In weiteren Untersuchungen zeigte sich der Surfactant-Effekt als sehr temperaturabhängig. Während bei 490°C hervorragende Schichten gewachsen wurden, resultierte das Wachstum bei 480°C in weit voneinander separierte Inseln und bei 500°C in einer stark aufgerauten Schicht. Auch der Einfluss des Verhältnisses $\Phi_{\text{Ga}}/(\Phi_{\text{In}} + \Phi_{\text{Ga}})$ wurde untersucht. Es zeigte sich, dass bei einem Angebot oberhalb von 12% der Surfactant-Effekt seine Wirkung verliert.

Eine weitere Erhöhung des Ga-Anteils der Quellflüsse führt dann zum Wachstum von GaInN. Mit den Pulssequenzen des Doppelpuls-Verfahrens wie es auch beim InN-Wachstum angewendet wurde, konnten In-Gehalte von 61% erreicht werden. Die Grenze von 30% wurde also überschritten. Allerdings zeigte sich eine neue Grenze, da Versuche den Indiumgehalt weiter in die Höhe zu treiben, gescheitert sind.

Schließlich konnte auch diese Grenze durch eine Modifikation der Pulssequenzen in Form von wesentlich kürzeren Pulsen bei gleichzeitiger, drastischer Erhöhung der Flussraten überwunden werden, sodass Indiumgehalte von 85% erzielt wurden.

1. Einleitung

Spätestens seitdem 2012 auf Beschluss der Europäischen Union die Glühlampen aus den Regalen der Händler verschwanden, sind Leuchtdioden (LED), die schon heute nur etwa ein Achtel der Energie verbrauchen, als Leuchtmittel nicht mehr wegzudenken. Dabei finden sie mittlerweile nicht nur Verwendung in der Raumbeleuchtung. Auch in Signalanlagen sowie in der Automobilindustrie werden sie vermehrt eingesetzt. Bei letzteren dienen sie keineswegs nur als Innenraum- oder Displaybeleuchtung. Darüber hinaus werden sie als Leuchtmittel für sämtliche Lichtanlagen eines Automobils eingesetzt. Das umfasst die Scheinwerfer, die Blinkanlagen sowie die Brems- und Rückleuchten. Hierbei sind neben den geringeren Betriebskosten auch die geringeren Schaltzeiten von großem Vorteil.

Möglich gemacht hat dies das Materialsystem der Gruppe-III-Nitride. Allerdings waren mehr als 40 Jahre Forschung notwendig um die technologischen Meilensteine zu erreichen, welche die LED zu der machten, was sie heute ist. Der Beginn dieser Entwicklung wird dabei oft mit der erfolgreichen Herstellung von Galliumnitrid-Einkristallen mittels chemischer Gasphasenepitaxie durch Maruska und Tietjen 1969 in Verbindung gebracht [1]. Diese GaN-Schichten wiesen jedoch aufgrund ihrer großen Anzahl an Gitterfehlern eine extrem große Hintergrundelektronendichte auf, was eine p-Dotierung unmöglich machte. Erst mit der Einführung von Aluminiumnitrid-Pufferschichten mittels Molekularstrahlepitaxie durch Yoshida et al. (1983) sowie etwas später mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie durch Amano et al. (1986) gelang es, die Eigenschaften der GaN-Schichten entscheidend zu verbessern [2, 3]. Aufgrund dieser Ansätze konnte schließlich zum Ende der 80er Jahre das Problem der p-Dotierung gelöst werden, sodass Aka-saki et al. sowie Amano et al. die ersten GaN/Al₂O₃ bzw. AlGaIn/Al₂O₃ Heterostrukturen erzeugten, bei denen durch optische Anregung Lichtemission im ultravioletten Spektralbereich beobachtet wurde [4, 5]. Nakamura et al. realisierten dann 1993 die ersten LEDs auf GaInN-Basis und einer Wellenlänge im blauen Spektralbereich [6]. Parallel zu den LEDs wurde auch an der Entwicklung von Laserdioden (LD) geforscht. 1996 zeigten Nakamura et al. die ersten auf GaInN-Multiquantenfilmen basierten Laserdioden. Die Weiterentwicklungen dieser Technologie sind heute nicht mehr vom Markt wegzudenken. Herausragendes Beispiel

hierfür ist die Blu-ray Disc, deren Rillen von einer GaInN-LD gelesen werden. Die Tragweite der LED-Technologie und deren Fortschritte lässt sich am besten daran ermessen, dass Akasaki, Amano und Nakamura für die Erfindung effizienter blauer LEDs, die helle und energiesparende, weiße Lichtquellen ermöglichen, 2014 den Nobelpreis für Physik erhielten [7].

Einen erneuten Schub bekam die Forschung, als die Größe der Indiumnitrid-Bandlücke relativiert wurde. Bis 2002 wurde eine Bandlücke von 1,8 eV – 2,0 eV angenommen [8, 9, 10]. Diesen Wert setzten zunächst Inushima et al. auf 1,1 eV und etwas später Davydov et al. auf 0,9 eV herab [11, 12]. Heute wird von einer Bandlücke von 0,65 eV bei Raumtemperatur ausgegangen [13, 14]. Diese geringe Bandlückenenergie sollte es theoretisch ermöglichen, einzig und allein mit dem GaInN-Materialsystem Leucht- und auch Laserdioden über einen Spektralbereich von infrarot bis ultraviolett herzustellen.

Bis heute sind jedoch noch keine GaInN-LEDs oder -LDs auf dem Markt, die ohne Verwendung von Phosphoren, Licht im langwelligen, sichtbaren Spektralbereich emittieren. Dies liegt vor allem daran, dass die Effizienzen zu höheren Wellenlängen drastisch abnehmen [15]. In der Literatur ist dieser Umstand als „Green Gap“ bekannt und seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Für diesen Effizienzabfall werden vor allem zwei Aspekte verantwortlich gemacht. Grundlage in beiden Aspekten ist der für die Verringerung der Bandlücke notwendige, größere Indiumgehalt. Zunächst resultiert ein erhöhter Indiumgehalt in einer erhöhten Gitterfehlانpassung von GaInN auf GaN, die zu einer starken Verspannung der GaInN-Schichten führt. Die Folge sind größere piezoelektrische Felder [16]. Die dadurch bedingte Trennung von Elektronen und Löchern führt zu einer Reduzierung der Wahrscheinlichkeiten strahlender Rekombinationsprozesse [17]. Piezoelektrische Felder können vermieden oder zumindest reduziert werden, wenn das Wachstum der erforderlichen Schichten auf nicht- oder semipolaren Flächen der Wurtzitstruktur stattfindet [18]. Gegenwärtig werden enorme Anstrengungen unternommen, um die am besten geeigneten Ebenen sowie die entsprechenden Wachstumsparameter zu finden. Der zweite Aspekt betrifft das Wachstum von hoch-indiumhaltigem Galliumindiumnitrid selbst. Aufgrund der schwachen Bindung zwischen Indium und Stickstoff ist es notwendig, das Wachstum bei vergleichsweise tiefen Temperaturen durchzuführen. Zusätzlich wird die Gitterfehlانpassung mit steigendem Indiumgehalt größer, was dazu führt, dass die kritische Schichtdicke, d.h. die Schichtdicke bei der plastische Relaxation einsetzt, stark verringert wird [19]. Die Konsequenz dieser beiden Faktoren ist der Einbau von Gitterfehlern. Diese Gitterfehler wiederum begünstigen die nichtstrahlende Rekombination und verringern somit die strahlende Effizienz [20].

Dieser zweite Aspekt kann nur dadurch überwunden werden, indem das Wachstum hoch-indiumhaltiger Strukturen erheblich verbessert wird. Auch hier wurde in der Vergangenheit extrem viel Forschungsaufwand investiert. Fortschritte wurden vor allem beim Wachstum mittels plasmagestützter Molekularstrahlepitaxie (PAMBE) erzielt. Hierbei wird der Vorteil ausgenutzt, dass die für das Wachstum notwendigen, freien Stickstoffatome in einem Plasma durch Dissoziation von hochreinem, molekularem Stickstoff und nicht erst durch thermische Zerlegung von Ammoniak auf der Substratoberfläche erzeugt werden. Somit ist die Flussrate freier Stickstoffatome unabhängig von der Substrattemperatur, sodass auch bei tiefen Temperaturen adäquate Wachstumsraten erzielt werden können. Gerade aber geringe Wachstumstemperaturen führen zu einer Vielzahl von Defekten, da die Energie der Atomspezies an der Oberfläche der wachsenden Schicht sehr gering ist und sie sich dadurch nicht optimal anordnen können. Um diese Mobilität zu steigern, wurden verschiedene Methoden entwickelt. Diese Methoden beruhen im Allgemeinen auf der Modulation der Quellflüsse [21, 22, 23]. Tatsächlich konnte mit diesen Verfahren die Qualität der GaInN-Schichten hinsichtlich ihrer elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften verbessert werden. Für die Verwendung in Bauelementen blieben sie dennoch ungenügend. Eine Ursache dafür ist das fehlende Wissen um die Prozesse und Abläufe während des Wachstums, wenn In in hohem Maße beteiligt ist. Zwar wurden bereits Wachstumsdiagramme für GaInN und auch für InN für das kontinuierliche MBE-Wachstum erstellt [24, 25]. Allerdings sind diese nicht ohne Weiteres auf das Wachstum mittels modulierten Quellflüssen übertragbar.

Aus diesem Grund widmet sich diese Arbeit der Frage nach den grundlegenden Mechanismen des Wachstums von GaInN mittels Molekularstrahlepitaxie. Hauptaugenmerk wird dabei auf das Wachstum reinen Indiumnitrids als höchst mögliche Komposition und damit verbunden der größten Gitterfehlانpassung gelegt. Einführend werden zunächst die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride sowie deren Herstellung erläutert und beschrieben. Darüber hinaus werden die experimentellen Methoden besprochen, mit denen die Proben gezüchtet und charakterisiert wurden. Anhand einer Evaluation der drei verschiedenen Wachstumsmethoden mittels Molekularstrahlepitaxie soll zu Beginn der Untersuchung festgestellt werden, welche Methodik am vielversprechendsten hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften ist. Zahlreiche Wachstumsexperimente bei denen der Einfluss der Wachstumstemperatur, der Wachstumsdauer, des V/III-Verhältnisses sowie der Einfluss des Substrates untersucht werden, sollen dabei ein umfassendes Bild ergeben, aus dem sich anschließend ein beschreibendes Wachstumsmodell erstellen lässt. Eine Monte-Carlo-Simulation basierend auf

diesem Modell soll daraufhin als Prüfung dienen, ob dieses Modell der Natur entsprechen kann. Schließlich werden die Wachstumsexperimente auf GaInN ausgedehnt, wobei Indiumgehalte über den gesamten Komposition angestrebt werden.

2. Das Materialsystem der Gruppe-III-Nitride

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride beschrieben. Als Gruppe-III-Nitride werden im Folgenden die Verbindungen von Aluminium, Gallium und Indium mit Stickstoff bezeichnet. Thalliumnitrid und Bornitrid werden hier nicht betrachtet, da eine stabile Verbindung von Thallium und Stickstoff zu Thalliumnitrid nicht existiert und Bornitrid unter Normalbedingungen eine andere Kristallstruktur aufweist als AlN, GaN und InN. Im ersten Teil wird vor allem auf die strukturellen Eigenschaften wie die Kristall- und Bandstruktur eingegangen, während sich der zweite Teil mit den Eigenschaften hinsichtlich des Wachstums befasst.

2.1. Strukturelle Eigenschaften

2.1.1. Kristallstruktur

Neben der metastabilen Zinkblendestruktur, auch β -Phase genannt, und der NaCl-Struktur, welche jedoch nur sehr geringe praktische Bedeutung hat, da sie im Allgemeinen nur bei sehr hohen Drücken (10^5 bar) aufrecht erhalten werden kann, ist die einzige unter Normalbedingungen thermodynamisch stabile Phase die hexagonale Wurtzitstruktur (α -Phase) [26]. Diese ist aufgebaut durch hexagonal dichtest gepackte, biatomare Lagen von Al-N, Ga-N oder In-N Paaren mit der Stapelfolge ...ABABA... . Die hexagonalen Gruppe-III- und Stickstoff-Untergitter sind dabei um den zellinternen Parameter u gegeneinander verschoben. Dieser ist abhängig von dem Verhältnis der beiden Kristallachsen und kann mit

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (2.1)$$

beschrieben werden [27]. Der ideale Wert für u ist $3/8$, jedoch ist er verschieden für alle drei Nitride und somit charakteristisch. Schematisch ist die Wurtzitstruktur in Abbildung 2.1(a) dargestellt. Wie an dem zentralen Stickstoffatom in

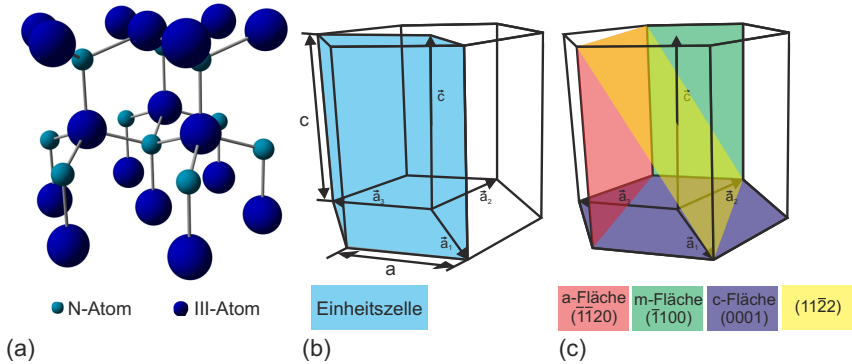


Abbildung 2.1.: (a) zeigt ein „Ball and Stick“-Modell der Wurtzitstruktur. In (b) ist das Grundgerüst mit der farblich gekennzeichneten Einheitszelle dargestellt. (c) zeigt Beispiele der nichtpolaren a- und m-Flächen, der polaren c-Fläche sowie eine semipolare Fläche.

diesem Bild zu sehen ist, bindet jedes einzelne Atom, also auch die Gruppe-III-Atome, an vier Atome des jeweils anderen Elements. Die resultierende Koordination wird als tetraedrisch bezeichnet. Während bei der idealen Wurtzitstruktur die Bindungslängen innerhalb eines solchen Tetraeders in allen Raumrichtungen gleich lang sind, weichen sie bei den Gruppe-III-Nitriden voneinander ab. In Abbildung 2.1(b) ist das resultierende hexagonale Prisma dargestellt welches durch die Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 und \vec{c} aufgespannt wird. In diesem Bild ist außerdem die Einheitszelle eingezeichnet. Weitere charakteristische Größen dieser Struktur sind die a-Gitterkonstante, welche der Kantenlänge der hexagonalen Grundfläche entspricht, sowie die Höhe des Prismas, welche als c-Gitterkonstante bezeichnet wird. Oft wird auch das Verhältnis dieser beiden Gitterkonstanten angegeben. In der Literatur findet man eine Vielzahl von Angaben über die Größe der Gitterkonstanten. M. A. Moram et al. haben sich ausführlich mit dieser Literatur befasst und in einer umfangreichen Veröffentlichung viele dieser Werte zusammengetragen [28]. Mittelung über all diese Werte und anschließende Gewichtung anhand der Messunsicherheiten ergeben die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Werte für die a- und c-Gitterkonstanten. Die übrigen Gitterparameter wurden mit Hilfe dieser Konstanten berechnet.

Aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Elektronegativitäten der Gruppe-III-Elemente und Stickstoff, sind die Bindungen zwischen den Metallatomen und dem Stickstoff von einem starken ionischen Charakter geprägt. Dies hat zur Folge, dass sich die Elektronen näher am N-Atom befinden, wodurch sich ein Dipol-

Tabelle 2.1.: Charakteristische Gitterparameter sowie der thermische Expansionskoeffizient α der Gruppe-III-Nitride.

	AlN	GaN	InN
a (nm)	0,3112	0,3189	0,3538
c (nm)	0,4980	0,5186	0,5705
c/a	1,6005	1,6261	1,6125
u	0,3801	0,3761	0,3782
α ($10^{-6}/\text{K}$) [29]	4,2	5,6	3,8

moment entlang der Bindungsachse zwischen den Metall- und Stickstoffatomen ausbildet. Durch Aufsummierung aller dieser Dipolmomente ergibt sich eine Gesamtpolarisation, die von Null verschieden ist, da bei der Wurtzitstruktur die Abstände zu den nächsten Nachbarn zwar gleich sind, nicht aber die Abstände zu den übernächsten. Zusätzlich wirkt sich der vom idealen Wert abweichende u -Parameter begünstigend auf eine solche „spontane“ Polarisation aus [16]. Das Polarisationsfeld wird jedoch durch Adsorbate an der Oberfläche nach außen hin abgeschirmt, sodass der Kristall elektrisch neutral wirkt [30]. Zusätzlich zur spontanen Polarisation tritt bei thermischer oder mechanischer Verspannung, wie sie beim Wachstum gerade bei der Heteroepitaxie unvermeidlich ist, eine piezoelektrische Polarisation auf. Egal ob spontan oder piezoelektrisch, eine Polarisation tritt nur in Kristallrichtungen auf, die auch eine Komponente entlang der c -Achse aufweisen. In Ebenen die genau senkrecht zur c -Achse liegen, ist eine solche Polarisation nicht vorzufinden. Entsprechende Ebenen bzw. Oberflächen werden aus diesem Grund auch als polar, semipolar oder nichtpolar betitelt. In Abbildung 2.1(c) ist dieser Sachverhalt dargestellt. Bei den nichtpolaren Flächen sind vor allem die Familien der a -Flächen $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ und m -Flächen $\{\bar{1}100\}$ von großer Relevanz. Als ein Beispiel für eine semipolare Fläche ist in Abbildung 2.1(c) die $(11\bar{2}2)$ Fläche dargestellt. Die einzige polare Fläche ist die c -Fläche. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die $[0001]$ - und die $[000\bar{1}]$ -Richtung aufgrund des polaren Charakters der c -Achse nicht äquivalent sind. Per Definition wurde festgelegt, dass die $[0001]$ -Richtung immer entlang der c -Achse von einem Ga-Atom zu einem N-Atom verläuft [31]. Man unterscheidet hierbei zwischen Ga-polar, wenn die Oberflächennormale parallel zur $[0001]$ -Richtung verläuft und von N-Polar, wenn sie antiparallel dazu verläuft. Die Abbildung 2.2 soll dies veranschaulichen. Zusätzlich ist in diesem Bild auch die Stapelfolge der einzelnen Ebenen dargestellt.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass um eine genauere Bezeichnung von Netzebenen und Richtungen zu gewährleisten, bei hexagonalen Gittern den dreizähligen

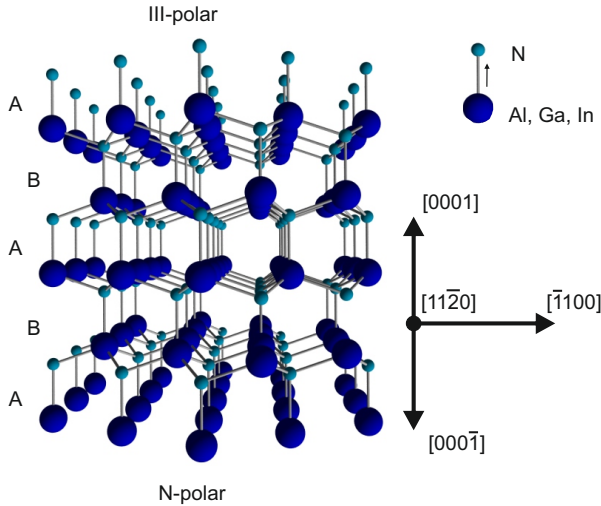


Abbildung 2.2.: Größerer Ausschnitt der Wurtzitstruktur mit mehreren Atomlagen. Erkennbar ist die Stapelfolge sowie der Unterschied zwischen Gruppe-III-polar und N-polar.

Miller-Indizes (hkl) ein vierter Index i ($hkil$) beigefügt wird, wobei stets gilt, dass $i = -(h+k)$.

2.1.2. Bandstruktur

Die Bandstruktur beschreibt die Dispersionsrelation der Elektronen eines Festkörpers unter dem Einfluss des Gitterpotentials und damit die elektronischen Eigenschaften. Das wichtigste Merkmal der Bandstruktur wird durch den Verlauf des Valenzbandmaximums (VM) und des Leitungsbandminimums (LM) bestimmt. Nur wenn VM und LM im Impulsraum bei dem gleichen Wellenvektor liegen, sind direkte Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband möglich. In diesem Fall spricht man von einem direkten Halbleiter. Liegen LM und VM versetzt zueinander sind Übergänge nur assistiert durch Phononen möglich. Solche Übergänge sind weniger wahrscheinlich, was sich negativ auf die Effizienz ausübt. Alle drei binären Gruppe-III-Nitrid-Verbindungen weisen eine direkte Bandlücke auf, sofern sie in der Wurtzitstruktur vorliegen. Wie bei den meisten anderen direkten Halbleitern liegt diese im Zentrum der Brillouinzone, dem sogenannten Γ -Punkt. Aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur und der damit im Vergleich zu den

kubischen Kristallstrukturen reduzierten Symmetrie ist die Entartung des Valenzbandes am Γ -Punkt durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Dies bewirkt eine Aufspaltung des Valenzbandes in drei Subbänder, welche als A-Valenzband, B-Valenzband und C-Valenzband bezeichnet werden. Das oberste Valenzband bildet beim GaN und beim InN das A-Band. Beim AlN hingegen ist die Kristallfeldaufspaltung negativ, was dazu führt, dass das C-Band das oberste Valenzband bildet [32]. Weiteres charakteristisches Merkmal und wichtige Kenngröße von Halbleitern ist die bereits erwähnte Bandlücke. Gefolgt von GaN mit einer Bandlücke bei Raumtemperatur von $E_{g,\text{GaN}} = 3,4 \text{ eV}$ und damit im ultravioletten Spektralbereich, weist InN mit $E_{g,\text{InN}} = 0,6 \text{ eV}$ eine Bandlückenenergie im nahen Infrarotbereich auf und ist damit die geringste unter den Nitriden. Die größte Bandlücke aller drei Verbindungen und damit noch weiter im ultravioletten Spektralbereich des Lichtes gelegen, besitzt AlN mit $E_{g,\text{AlN}} = 6,2 \text{ eV}$. In Tabelle 2.2 sind einige aus der Literatur entnommene Werte für die Bandlückenenergien bei niedrigen Temperaturen ($E_g(\text{LT})$) und bei Raumtemperatur ($E_g(\text{RT})$) aufgeführt. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Werte untereinander. Dies liegt vor allem an den unterschiedlichen Wegen, wie E_g ermittelt wurde. Eine andere Ursache für die Diskrepanzen kann die Qualität der untersuchten Strukturen sein. Ein besonderes Beispiel hierfür ist InN. Bis zum Anfang dieses Jahrhunderts wurde die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband mit Werten zwischen 1,1-2,1 eV

Tabelle 2.2.: Einige gesammelte Literaturwerte für die Bandlückenenergien bei tiefen Temperaturen (LT) und bei Raumtemperatur (RT) sowie die Bindungsenergien E_{Bindung} zwischen Metall und Stickstoffatomen der Gruppe-III-Nitride.

	AlN	GaN	InN	Quelle
$E_g(\text{LT})$ [eV]	6,25	3,51	0,78	Vurgaftman et al.[33]
	6,09			Silveira et al.[34]
	6,11			Li et al.[35]
		3,54		Okumura et al.[36]
			0,69	Wu et al.[37]
$E_g(\text{RT})$ [eV]	6,00			Silveira et al.[34]
	6,20			Yamashita et al.[38]
		3,45		Muth et al.[39]
			0,64	Wu et al.[37]
			0,65	Araki et al.[13], Gallinat et al.[14]
E_{Bindung} [eV]	2,88	2,2	1,93	Ambacher et al.[40]

beziffert [41, 42, 11]. Vor allem hohe Hintergrundladungsträgerdichten in qualitativ minderwertigen Proben, sorgen aufgrund der Burstein-Moss-Verschiebung für einen verfälschten Wert der Energielücke [43, 44]. 2002 wurde erstmals ein Wert festgestellt, der weit unterhalb der bisher angenommenen lag. Dieser betrug 0,9 eV und wurde an einer Probe ermittelt, die in eben der Anlage gewachsen wurde, welche auch für die vorliegende Arbeit genutzt wurde [12].

2.1.3. Ternäre Verbindungen

Da die Möglichkeit besteht, ternäre Verbindungen (AlGa₂N, AlInN und GaInN) in der Wurtzitstruktur zu realisieren und somit eine variable aber stets direkte Bandlücke, die vom Gehalt der Substituenten abhängt, eingestellt werden kann, genießt dieses Materialsystem ein enormes Interesse sowohl in der Industrie als auch in der Wissenschaft. Einhergehend mit den großen Unterschieden in den Bandlücken sind allerdings auch ebenso große Unterschiede in den Gitterkonstanten (siehe Tabelle 2.1). Diesem

Umstand zugrunde liegend ist das Wachstum gerade bei hohen Indiumgehalten mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die durch die Gitterfehlanpassung entstehende Verspannung wird ab einer kritischen Schichtdicke durch den Einbau von Defekten abgebaut. Diese Defekte können die Qualität der wachsenden Schicht herabsetzen [47, 48, 49]. Zusammengefasst ist dieser Sachverhalt in Abbildung 2.3. Durch lineare Interpolation der Eigenschaftsdaten der binären Verbindungen können viele Materialeigenschaften der ternären Ver-

bindungen ermittelt werden. Ein Beispiel hierfür sind die a- und c-Gitterkonstanten. Nach dem Vegardschen Gesetz lassen sich aus den Gitterkonstanten für AlN, GaN und InN die Gitterkonstanten der ternären Mischkristalle wie folgt

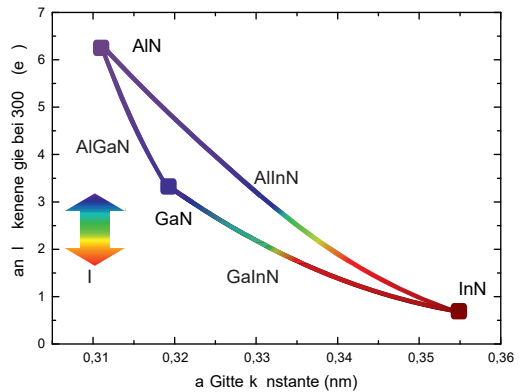


Abbildung 2.3.: Dargestellt ist die Bandlücke der Gruppe-III Nitride in Abhängigkeit von der a-Gitterkonstante mit den Bowingparametern für AlGa₂N, GaInN und AlInN von 0,7 [45], 1,65 [46] und $b = 6,24/(1 + 1,13x^2)$ [46].

ermitteln [50]:

$$\begin{aligned}
 (a, c) [M_{1-x}^1 M_x^2 N] &= (1-x) \cdot (a, c) M^1 N \\
 &\quad + x \cdot (a, c) M^2 N \\
 M^{1,2} &= Al, Ga, In \\
 M^1 &\neq M^2.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Nichtlineare Abhängigkeiten lassen sich hingegen häufig bei den elektronischen Eigenschaften finden. Für die Bandlückenenergie der ternären Nitride ergibt sich ein quadratischer Zusammenhang, welcher durch die Einführung des sogenannten Bowingparameters realisiert wird. So kann die Bandlückenenergie wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 (E_g) [M_{1-x}^1 M_x^2 N] &= (1-x) \cdot (E_g) M^1 N \\
 &\quad + x \cdot (E_g) M^2 N \\
 &\quad - b_{AlGa, AlIn, GaIn} \cdot x \cdot (1-x) \\
 M^{1,2} &= Al, Ga, In \\
 M^1 &\neq M^2.
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Während für AlGaIn und GaInN in der Regel kompositionsunabhängige Bowingparameter Verwendung finden, wird b_{AlIn} als kompositionsabhängig betrachtet [51, 46].

2.2. Herstellung der Gruppe-III-Nitride mittels Epitaxie

Grundsätzlich bedeutet Epitaxie das Aufwachsen einer kristallinen Struktur auf einem kristallinen Substrat, bei der wenigstens eine kristallographische Orientierung erhalten bleibt. Man unterscheidet hierbei zwischen Heteroepitaxie, wenn wachsender Kristall und Substrat nicht dem gleichen Material entsprechen (z.B. InN auf GaN) und Homoepitaxie wenn wachsender Kristall und Substrat identisch sind (z.B. GaN auf GaN).

2.2.1. Methoden und Technologien

In den folgenden Unterabschnitten werden kurz die wichtigsten Methoden zu Herstellung der Gruppe-III-Nitride vorgestellt.

Metallorganische Gasphasenepitaxie

Für das Wachstum der Gruppe-III-Nitride ist die bedeutendste Technologie die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE). Größter Vorteil dieser Technologie ist die enorme Flexibilität hinsichtlich der gewünschten Dicke der zu wachsenden Schicht. Hohe Wachstumsraten ermöglichen dabei Schichtdicken im μm Bereich. Interessanter und wichtiger wenn es um optoelektronische Bauelemente geht, ist die Möglichkeit auch Schichtdicken im \AA ngströmbereich zu realisieren.

Die Gruppe-III-Elemente liegen vor Prozessbeginn als metallorganische Verbindungen in fester oder flüssiger Form vor. Mit Hilfe eines Trärgases (meist Wasserstoff oder Stickstoff) werden sie dann als gesättigter Dampf in den Reaktor geleitet, wo sie daraufhin auf dem Substrat thermisch oder katalytisch zerlegt werden. Während die Gruppe-III-Elemente nun eingebaut werden können, werden die Kohlenwasserstoffe wieder abgeleitet. Stickstoff wird in den meisten Fällen in Form von Ammoniak (NH_3) angeboten, welcher ebenfalls erst auf der Oberfläche des Substrates thermisch zerlegt wird, sodass atomarer Stickstoff vorliegt. Wesentliche Wachstumsparameter sind die molaren Flüsse der Ausgangsstoffe, der Reaktordruck sowie die Substrattemperatur. Eine umfassende Arbeit hinsichtlich der grundlegenden Prozesse dieser Technologie sowie die Kinetik und Thermodynamik aber auch Aspekte wie Reaktordesign und Anwendungen wurde von G. B. Stringfellow veröffentlicht [52].

Molekularstrahlepitaxie, MBE

Die Molekularstrahlepitaxie zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass die Gruppe-III-Flüsse derart präzise eingestellt werden können, dass selbst Bruchteile einer Atomlage (Monolage) abgeschieden werden können. Ähnlich wie bei der MOVPE können die Gruppe-III-Elemente durch metallorganische Verbindungen bereitgestellt werden. In diesem Fall spricht man von metallorganischer Molekularstrahlepitaxie (MOMBE). Gemessen an der Zahl an Publikationen in den letzten Jahren verliert diese Technologie allerdings im Bereich der Nitride an Bedeutung. Wenn von MBE die Rede ist, werden die Ausgangsstoffe direkt von den in Tieglern verdampfenden Metall-Ingots geliefert. Auch bei der Bereitstellung von Stickstoff gibt es im Wesentlichen zwei Varianten. Bei der MBE kann der Stickstoff ebenfalls mit Hilfe von Ammoniak zur Verfügung gestellt werden. Bei der zweiten Möglichkeit wird atomarer Stickstoff mit Hilfe eines Plasmas bereitgestellt. In diesem Fall spricht man von Plasma-assistierter MBE. In Kapitel 3 werden unter anderem die Technologie und die Wachstumskinetik ausführlich erläutert.

Hydridgasphasenepitaxie, HVPE

Die allererste GaN-Einkristall-Schicht überhaupt wurde 1969 von H. P. Maruska und J. J. Tietjen mittels Hydridgasphasenepitaxie (engl. hydride vapor phase epitaxy, HVPE) hergestellt [1]. Wesentlicher Unterschied zur MOVPE ist, dass die Gruppe-III-Elemente nicht als metallorganische Verbindungen zur Substratoberfläche gelangen. Bei der HVPE werden die Metalle über eine chemische Reaktion mit Salzsäure (HCl): $M + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2$ ($M = \text{Al, Ga oder In}$) zur Substratoberfläche transportiert. Mit Ammoniak (NH_3) reagiert das Metallchlorid bei ausreichend hohen Temperaturen (oberhalb 1000°C) zu dem Nitrid, sodass Salzsäure und Wasserstoff übrigbleiben: $MCl + \text{NH}_3 \rightarrow MN + HCl + H_2$. Aufgrund der Reaktionen mit Chlor wird HVPE auch als Halidgasphasenepitaxie bezeichnet (engl. halide vapor phase epitaxy). Da enorm hohe Wachstumsraten von bis zu $800\text{ }\mu\text{m/h}$ erreicht werden können [53], wobei typischer Weise $50\text{--}120\text{ }\mu\text{m/h}$ angegeben werden [54], eignet sich dieses Verfahren vor allem für die Herstellung von Quasisubstraten bzw. Pseudo-Volumenmaterial. Die Vorsilbe pseudo wird aus dem Grund verwendet, da auch bei diesem Verfahren auf einem Fremdsubstrat (meist Saphir) abgeschieden wird, von dem die gewachsene Schicht zunächst erst getrennt werden muss. Angesichts der hohen Wachstumsraten eignet sich HVPE jedoch nicht zur Herstellung von Bauelementen, bei denen sehr dünne Schichten zum Einsatz kommen. Bei einer Rate von $50\text{ }\mu\text{m/h}$ beträgt die Wachstumszeit einer 2 nm dicken Schicht gerade einmal $1/7$ Sekunde.

Gepulste Laser-Plasma-Abscheidung

Eine Methode mit der dies möglich ist, ist die gepulste Laser-Plasma-Abscheidung (engl. pulsed laser deposition, PLD). Ein Target, bestehend aus dem gewünschten Materialsystem wird mit einem gepulsten Laser beschossen, wodurch ein Plasma entsteht, welches auf das zu bewachsende Substrat gerichtet ist. Zusätzlich zu dem im Target befindlichen Stickstoff, kann der Stickstoffpartialdruck des Reaktors und damit das Stickstoffangebot variiert werden. Für die Abscheidung von Gruppe-III-Nitrid Schichten findet diese Methode jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung.

Ammonothermalsynthese

Echtes Volumenmaterial, ohne Notwendigkeit eines Fremdsubstrates und damit ohne das Auftreten von Verspannungseffekten, kann mit Hilfe des Ammonothermalverfahrens synthetisiert werden. Obwohl es sich hierbei nicht um ein epitak-

tisches Verfahren handelt, soll es aufgrund seiner wachsenden Bedeutung nicht unerwähnt bleiben. Obwohl bereits 1999 AlN-Pulver erfolgreich synthetisiert werden konnte [55], ist es bis heute nicht gelungen das Verfahren auf Volumenmaterial auszuweiten. GaN kann hingegen in solch großen Volumen hergestellt werden, dass aus den Kristallen Substrate verschiedener Orientierung herausgeschnitten werden können. Der Kristallisationsprozess findet in einem Autoklaven statt, indem Ammoniak durch hohe Drücke in einem überkritischen Zustand gehalten wird. Verschiedene zu dieser Atmosphäre hinzugefügte Verbindungen (Mineralisatoren) reagieren mit Ga zu komplexen Ionen. Diese werden aufgrund eines Gradienten (meist Temperatur) zur Kristallisationszone transportiert, wo das Ga an einem Wirtskristall kristallisiert [56]. Auch dieses Verfahren ist wie HVPE nicht geeignet zur Herstellung komplexer Bauelemente.

2.2.2. Wachstumsdiagramm der Nitride

Wie schon anhand der Gitterkonstanten beschrieben wurde, ist das Wachstum der Nitride mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Ein weiterer Umstand der das Wachstum der Nitride erschwert, ist der große Unterschied des Gleichgewichtspartialdrucks des Stickstoffs über den Nitriden. Wie die Abbildung 2.4 zeigt, differieren die optimalen Wachstumstemperaturen der binären Verbindungen bei gleichem Stickstoffpartialdruck um mehr als 200 K voneinander.

Nicht nur der unterschiedliche Gleichgewichtspartialdruck von Stickstoff bedingt unterschiedliche Wachstumstemperaturen sondern auch die verschiedenen Dissoziationsenergien. Die schwächste Bindung zu den Stickstoffatomen weist Indium auf (Tabelle 2.2). Somit ist die Dissoziationstemperatur von InN am geringsten, sodass oberhalb von 500°C und unter MBE-Bedingungen (Ultrahochvakuum) kaum Wachstum möglich ist [14]. Die thermische Dekomposition von GaN setzt erst bei 750°C

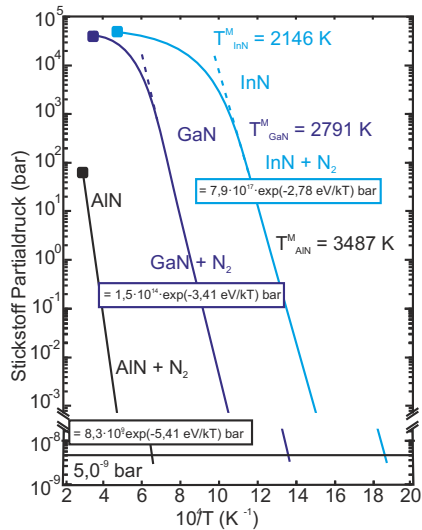


Abbildung 2.4.: Gleichgewichtspartialdruck von Stickstoff über den Nitriden in Abhängigkeit von der Temperatur [40].

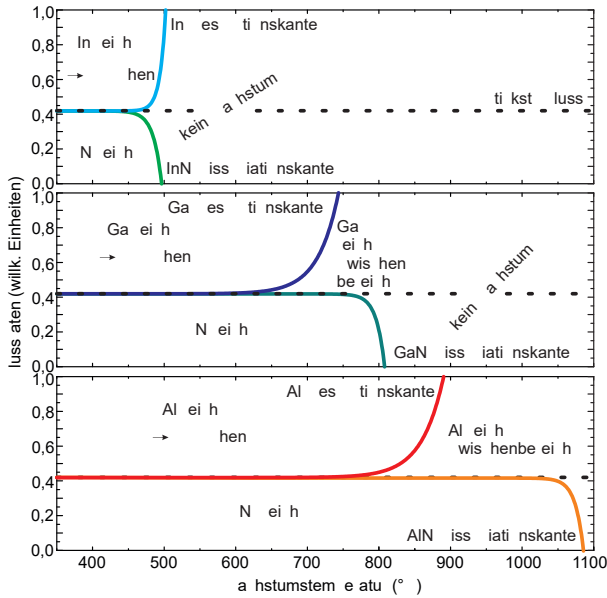


Abbildung 2.5.: Vereinheitlichtes Wachstumsdiagramm der Gruppe-III-Nitride. Nähere Erläuterungen befinden sich im Fließtext.

ein, wodurch höhere Wachstumstemperaturen möglich sind [57]. Thermisch am stabilsten ist AlN, bei dem die Dekomposition erst bei ca. 1040°C einsetzt [40]. Anhand von zahlreichen Experimenten wurden von Koblmüller et al.[58], Heying et al. [59] und Gallinat et al. [14] Diagramme für das Wachstum von AlN, GaN bzw. InN mittels Molekularstrahlepitaxie erstellt. Anhand dieser Daten ist das in Abbildung 2.5 dargestellte Wachstumsdiagramm der Gruppe-III-Nitride erstellt worden. Aufgrund der Komplexität dieses Diagramms soll im Folgenden kurz auf die einzelnen Bereiche eingegangen werden.

InN Da die Aktivierungsenergie der InN Dissoziation geringer als die Aktivierungsenergie für die In Desorption ist (siehe Tabelle 2.3), ergeben sich für das Indiumnitridwachstum lediglich zwei Wachstumsregime. Oberhalb der blauen Kurve ist das sogenannte metallreiche Wachstumsregime, welches bei InN vorrangig zur Bildung von Metall-Tröpfchen führt. Wird weniger In als Stickstoff (horizontale, gestrichelte Linie) angeboten, entsteht ein stickstoffreiches Regime, welches in der Abbildung als N-reich markiert ist. Die exponentiell ansteigende Kurve für den In-Fluss stellt die In-Desorptionskante

Tabelle 2.3.: Aktivierungsenergien für die Dekomposition von AlN, GaN und InN sowie die Aktivierungsenergie für Desorption von Al, Ga und In.

	AlN	GaN	InN
$E_a(\text{Dekomposition})(\text{eV})$	5,4[61]	3,1[57]	1,8[24]
$E_a(\text{Desorption})(\text{eV})$	3,0[61]	2,8[59]	2,5[25]

dar. Diese Kurve stellt die Menge In dar, die angeboten werden müsste um ein Stöchiometrieverhältnis von 1,0 zu gewährleisten. Dabei ist die Dissoziation nicht berücksichtigt. Diese wird durch die grüne Kurve angedeutet. Jenseits der beiden Kurven ist kein InN-Wachstum möglich.

GaN Wesentlicher Unterschied zum InN ist der Umstand, dass die Dissoziation von GaN erst bei erheblich höheren Temperaturen einsetzt als die Desorption von Ga. Somit kann bei geeigneter Wahl der Flussmenge neben dem Tröpfchenregime (Ga-reich) und dem stickstoffreichen Regime (N-reich) ein drittes Regime etabliert werden. In diesem Zwischenbereich herrschen optimale Wachstumsbedingungen [60, 59]. Wird die Dissoziationsrate zu groß, schließt sich ein Bereich an, indem auch kein GaN-Wachstum mehr möglich ist.

AlN AlN verhält sich ähnlich wie GaN, mit dem Unterschied, dass höhere Temperaturen angestrebt werden können. Es werden drei Regime beobachtet: das metallreiche Tröpfchenregime, das stickstoffreiche Regime und der wachstumsspezifisch optimale Zwischenbereich. Bei Temperaturen oberhalb von 1000°C schließt sich auch hier ein Regime an, in dem kein Wachstum mehr möglich ist.

Es sei hier erwähnt, dass akkurate Temperaturmessungen unter MBE-Bedingungen im Ultrahochvakuum sehr schwierig zu realisieren sind. Von Anlage zu Anlage kann unter Umständen eine Verschiebung der Temperatur auftreten, sodass die entsprechenden Temperaturwerte nicht eins zu eins übernommen werden können.

2.3. Heteroepitaxie

Wie am Anfang des Kapitels schon angedeutet, bedeutet Heteroepitaxie das Wachsen eines Kristalls oder einer kristallinen Schicht auf einem Substrat oder einer Schicht unterschiedlichen Materials. Dies können einfache Schichten auf Fremds substraten sein, aber auch komplizierte Strukturen für die Anwendung als Bau-

Tabelle 2.4.: Gitterfehlanpassungen der Nitride für die am häufigsten verwendeten Substrate.

	AlN	GaN	InN
$f_{Al_2O_3}$	35,00%	33,30%	26,00%
f_{SiC}	-1,2%	-3,8%	-15,2%
f_{GaN}	-2,51	–	10,97%

elemente wie LEDs oder LDs. Diese bestehen in der Regel aus zahlreichen übereinandergestapelten Einzelschichten.

2.3.1. Verzerrung

In der Regel bedeutet Heteroepitaxie, dass sich die Gitterkonstanten voneinander unterscheiden. Die resultierende Gitterfehlanpassung f kann mit

$$f = \frac{(a, c)_{\text{Schicht}} - (a, c)_{\text{Substrat}}}{(a, c)_{\text{Substrat}}}, \quad (2.4)$$

als die relative Differenz der beiden Gitterkonstanten angegeben werden, wobei (a, c) für die a - oder c -Gitterkonstante steht. In Tabelle 2.4 sind die Gitterfehlanpassungen für die gängigsten Substrate aufgeführt.

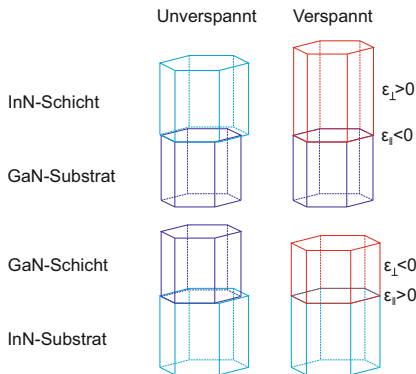


Abbildung 2.6.: Verzerrungszustände am Beispiel von GaN/InN- bzw. InN/GaN-Heterostrukturen.

Die Gitterfehlanpassung und die daraus resultierende Verspannung innerhalb der Schichtstrukturen ist Ursache für eine Verzerrung des Kristallgitters. Man unterscheidet zwischen tensiler Verzerrung, wenn f ein negatives Vorzeichen trägt und kompressiver Verzerrung, wenn f positiv ist. Eine Längenänderung der a - oder c -Gitterkonstante bewirkt dabei eine entgegengesetzte Längenänderung der c - oder a -Gitterkonstante. Es handelt sich demnach um eine biaxiale Verformung. In Abbildung 2.6 wird dieser Sachverhalt grafisch verdeutlicht. In einfacher Weise lässt sich die Verzerrung für das Wachstum auf den c -Flächen der Nitride bestimmen, da sie

in der Regel parallel zur Oberfläche isotrop ist. Für die Verzerrung ϵ gilt:

$$\epsilon_{||} = \frac{a_{\text{verspannt}} - a_{\text{relaxiert}}}{a_{\text{relaxiert}}} = \epsilon_{11} = \epsilon_{22} \quad (2.5)$$

sowie

$$\epsilon_{\perp} = \frac{c_{\text{verspannt}} - c_{\text{relaxiert}}}{c_{\text{relaxiert}}} = \epsilon_{33}. \quad (2.6)$$

Eine Verspannung innerhalb der Schichtstrukturen kann außerdem durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten α entstehen. Während der Kühl- und Heizphasen des Wachstums entsteht somit eine Verzerrung:

$$\epsilon_{\text{thermisch}} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta\alpha(T) \cdot dT. \quad (2.7)$$

2.3.2. Kritische Schichtdicke

Mit wachsender Schichtdicke steigt die Verspannungsenergie stetig an. Wird diese zu groß, so wird die Verspannung abgebaut. Dies kann auf verschiedene Arten erfolgen und wird ganz allgemein als Relaxation (siehe Kapitel 2.3.3) bezeichnet. Die kritische Schichtdicke eines Materials auf einem bestimmten Substrat gibt an, bis zu welcher Schichtdicke vollständig verspannt gewachsen werden kann und ab wann Relaxation auftritt. Verschiedene Theorien und Herangehensweisen sind in der Literatur zu finden. Einige sollen nun vorgestellt werden.

Matthews und Blakeslee

In dem Ansatz von Matthews und Blakeslee wird davon ausgegangen, dass Relaxation über bereits in der zugrundeliegenden Schicht existierende Versetzungen (sogenannte Durchstoßversetzungen) erfolgt [62]. Zur Berechnung der kritischen Schichtdicke gehen die Autoren von einem Kräfteverhältnis zwischen der Kraft F_{DV} , die aufgrund der Verspannung zwischen Substrat und Schicht auf eine Durchstoßversetzung wirkt und der Kraft F_{AV} , welche auf eine Fehlanpassungsversetzung wirkt, aus. Drei mögliche Szenarien werden angegeben:

$F_{DV} < F_{AV}$ In diesem Fall bleiben die Grenzflächen zwischen den Schichten kohärent und die Versetzungslinie verläuft gerade.

$F_{DV} = F_{AV}$ Die Versetzungslinie wird verbogen. Diese Situation wird auch als der kritische Punkt bezeichnet.

$F_{DV} > F_{AV}$ Die Anpassungsversetzung verläuft entlang beider Grenzflächen. Dies reduziert die Verspannung und löst die Kohärenz auf.

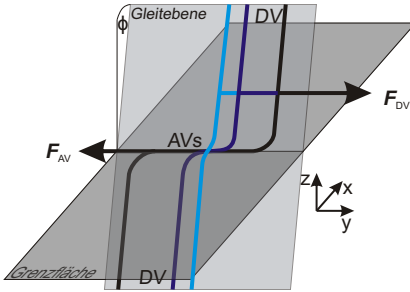


Abbildung 2.7.: Das Matthews und Blakeslee Modell in grafischer Darstellung

und Burgersvektor und $\cos \lambda = \sin \alpha \sin \Phi$. Φ ist der Winkel zwischen Oberflächennormalen und der Gleitebene.

Eine grafische Veranschaulichung dieser drei Möglichkeiten ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Aus dem Kräftegleichgewicht $F_{DV} = F_{AV}$ kann nun die kritische Schichtdicke bestimmt werden. Matthews und Blakeslee geben dafür:

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (2.8)$$

an. Hierbei ist b der Burgersvektor, $f = 2\epsilon_{max}$, wobei ϵ_{max} die maximale Verspannung ist, ν die Poissonzahl, α der Winkel zwischen Versetzungslinie

Fischer, Kühne und Richter

Fischer, Kühne und Richter erweiterten das von Matthews und Blakeslee entwickelte Modell, indem sie Wechselwirkungen zwischen Versetzungen einbezogen [63]. Zusätzlich fügten sie eine „Bild“-Versetzung mit entgegengesetztem Burgersvektor hinzu, welche sich außerhalb der Schicht befindet. Dabei entspricht die Distanz der „Bild“-Versetzung zur Schichtoberfläche genau der Distanz der realen Versetzung zur Schichtoberfläche. Somit wird der Einfluss der realen Versetzung auf die Oberfläche aufgehoben. Die Formel zur Berechnung der kritischen Schichtdicke nach Fischer, Kühne und Richter lautet dann:

$$h_c = \frac{b \cos \lambda}{\epsilon} \left(1 + \frac{1 - \frac{\nu}{4}}{4\pi \cos^2 \lambda (1 + \nu)} \ln \frac{h_c}{b} \right). \quad (2.9)$$

ϵ ist hierbei die Verspannung in der Ebene und kann mit $\epsilon = [(a_l - a_s)/a_s] - (b \cos \lambda / p)$, wobei p der mittlere Versetzungsabstand ist, bestimmt werden.

People und Bean

Während Fischer sowie Matthews und Blakeslee in ihren Ansätzen von einem Kräfteausgleich ausgehen, beruht das Modell von People und Bean auf einem Energieausgleich [64]. Aus diesem Grund wird es auch als Energieausgleichsmodell

(engl. energy balance Modell) bezeichnet. Des Weiteren gehen sie, anders als bei den zuvor beschriebenen Modellen, von einem defektfreien Substrat aus. Fehlanpassungsversetzungen werden demnach generiert, wenn die Verspannungsenergie-dichte innerhalb der epitaktischen Schicht die Energie einer isolierten Versetzung mit einem Abstand h von der freien Oberfläche übersteigt. Da die Energiedichte zur Entstehung einer Schraubenversetzung geringer als die für Stufenversetzungen ist, gehen sie auch bei der Berechnung der kritischen Schichtdicke h_c von Schraubenversetzungen aus. Die von ihnen hergeleitete Formel zur Berechnung der kritischen Schichtdicke lautet:

$$h_c = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \right) \left[\left(\frac{1}{f^2} \right) \left(\ln \frac{h_c}{b} \right) \right]. \quad (2.10)$$

Hu

S. M. Hu veröffentlichte 1991 eine Erweiterung des Modells von People und Bean, welche auch die Versetzungsenergie von gemischten Versetzungen mit einbezog [65]. Außerdem wird die in den Versetzungen gespeicherte Energie berücksichtigt. Der Term zur Berechnung der kritischen Schichtdicke ist mit diesen Modifikationen identisch zu dem von Matthews und Blakeslee (Gleichung 2.8).

In der Literatur findet man zahlreiche weitere Veröffentlichungen, die sich mit der kritischen Schichtdicke auseinandersetzen. Einige dieser Veröffentlichungen, die sich mit dem GaInN/GaN Materialsystem befassen, sollen hier nicht unerwähnt bleiben. Eine sehr umfangreiche Arbeit bietet die Dissertation von David Hollec [19], in der die verschiedenen, auch hier angesprochenen Modelle, beschrieben werden, aber auch eine Vielzahl von Modifikationen dieser von anderen Autoren. Letztendlich kommt er zu dem Schluss, dass das Modell von Fischer et al. der Realität am nächsten kommt. Des Weiteren diskutiert er die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schichtdicke, welche sich als nicht signifikant herausstellt (bei einem In Gehalt von 5% ändert sich h_c um weniger als 3% und bei einem In Gehalt von 20% um ca. 3,5%). In späteren Veröffentlichungen favorisiert er allerdings das Energiebilanzmodell, wobei er aber durch Erweiterungen auf eine identische Formel wie Matthews und Blakeslee kommt [66]. Zhao et al. [67] kommen zu dem Schluss, dass bei einem Indiumgehalt unter 27% die Relaxation durch Versetzungen durch einen Übergang zu dreidimensionalem Wachstum verzögert wird. Bei Gehalten über 27% ist dies nicht mehr der Fall. Hierzu bedient sich Zhao et al. an zwei verschiedenen Modellen. Zum einen nutzen sie das Modell von People und Bean zur Bestimmung von h_c zur Bildung von Versetzungen und zum anderen nutzen sie ein Modell von Kazuo Nakajima [68], welches den Übergang

von zweidimensionalem zu dreidimensionalem Wachstum beschreibt. Als letzte theoretische Arbeit zur Beschreibung der kritischen Schichtdicke sei hier auf eine Publikation von Ye et al. [49] verwiesen. Im Rahmen der Methode der finiten Elemente und dem Ansatz des Energieausgleichs kommen sie auf eine kritische Schichtdicke in Abhängigkeit vom Indiumgehalt, die dem Ergebnis von People und Bean sehr nahe kommt.

Auch auf experimentellem Wege haben sich einige Arbeitsgruppen mit der kritischen Schichtdicke befasst. Um diese zu bestimmen, nutzten Parker et al. die Veränderungen der Emissionseigenschaften beim Einsetzen der Relaxation mit Hilfe von Photolumineszenzspektroskopie [69]. Dieses Verfahren machten sich auch Reed et al. zunutze, wobei sie zusätzlich Leitfähigkeits- und Mobilitätsmessungen anstrebten [70]. Leyer et al. wiederum bestimmten h_c anhand des Übergangs von zweidimensionalem zu dreidimensionalem

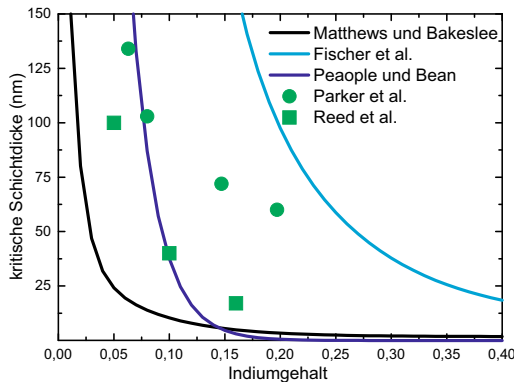


Abbildung 2.8.: Kritische Schichtdicken an Abhängigkeit vom Indiumgehalt nach den in diesem Kapitel genannten Modellen sowie einige experimentell ermittelte Werte [69, 70, 66, 67]

Wachstum sowie der Spannungszustände der gewachsenen GaInN Schichten [71]. Dabei nutzten sie in-situ Ellipsometrie und ex-situ Röntgenbeugung. Abschließend sei erwähnt, dass die ermittelten kritischen Schichtdicken erheblich voneinander abweichen. Veranschaulicht ist dies in Abbildung 2.8, in dem die Verläufe der kritischen Schichtdicke in Abhängigkeit von der Indiumkonzentration nach den genannten Modellen dargestellt ist.

2.3.3. Relaxation und Defekte

Solange die Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Epitaxieschicht hinreichend klein ist, wachsen die ersten Atomlagen verzerrt und somit an die Gitterkonstante des Substrates angepasst auf. So entsteht eine kohärente Grenzfläche. Mit steigender Schichtdicke jedoch, wächst die Verspannungsenergie bis sie schließlich die kritische Schichtdicke erreicht, bei der es energetisch günstiger ist die Ver-

spannung durch den Einbau von intrinsischen Defekten abzubauen. Hierbei wird zwischen null-, ein-, zwei- und dreidimensionalen Defekten unterschieden. Diese sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

Nulldimensionale Defekte

Zu den intrinsischen nulldimensionalen Defekten, welche auch als Punktdefekte bezeichnet werden, gehören vor allem die Vakanzen, also fehlende Gruppe-III- oder Stickstoffatome im Kristallgitter, aber auch selbige Atome auf Zwischengitterplätzen. Die gleiche Unterscheidung trifft man auch bei den extrinsischen Punktdefekten. Dies sind Fremdatome die zum einen substitutionell (auf einem Gruppe-III- oder Stickstoffplatz) oder interstitiell (auf einem Zwischengitterplatz) eingelagert sind. Diese Punktdefekte sind von ungeheurer Bedeutung für die elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride. Allerdings kann man in der Literatur widersprüchliche Angaben über die Art und Wirkungsweise der einzelnen Punktdefekte finden. Besonders kontrovers diskutiert ist die Rolle der Stickstoffvakanzen (V_n). Am Beispiel von GaN wurden First-Principle Berechnungen von Perlin et al. durchgeführt, die ergaben, dass V_n eine flache Störstelle bildet [72] und somit für das Phänomen verantwortlich ist, dass undotiertes GaN immer n-leitend ist. Dies wurde unter anderem von Yang et al. anhand von Wachstumsexperimenten mittels Ammoniak-MBE, bei denen der Stickstofffluss variiert wurde, untermauert [73]. Es ergab sich, dass mit steigendem Stickstofffluss die Hintergrundladungsträgerdichte abnimmt. Dem widersprechen allerdings Berechnungen von Neugebauer et al. die eine Bildungsenergie für V_n von 4 eV ergaben [74]. Sie schließen daraus, das unter Raumtemperatur auf keinen Fall genug V_n zur Verfügung stehen würden, um diese n-Leitung zu erklären. Allerdings vernachlässigen Neugebauer et al. die Möglichkeit der Bildung der N-Vakanzen während des Wachstums bei deutlich höheren Temperaturen. Ein weiteres Phänomen, welches auf Punktdefekte zurückgeführt wird, ist das sogenannte gelbe Band. Dabei handelt es sich um Lumineszenz über einen weiten Spektralbereich, in dem GaN eigentlich keine Übergänge haben dürfte. Oft werden als Ursache hierfür die Galliumvakanzen verantwortlich gemacht [74, 75, 76]. Als Ursache für beide Phänomene kommen jedoch auch extrinsische Punktdefekte in Frage. Hier stehen vor allem Sauerstoff [77, 76] und Kohlenstoff [78, 79] hoch im Kurs. Auch das Dotierelement Silizium [80, 81] sowie Versetzungen [82], wie sie im nächsten Unterabschnitt genauer beschrieben werden, können mit der gelben Lumineszenz in Verbindung gebracht werden. Für die Relaxation spielen Punktdefekte nur eine untergeordnete Rolle. Je nachdem, ob die Verspannung kompressiv

oder tensil ist, sorgt z.B. eine Vakanz lediglich für einen sehr lokalen Spannungsabbau oder eine -erhöhung.

Eindimensionale Defekte

Eindimensionale Defekte sind Linienfehler, die sich durch den Kristall ziehen. Für gewöhnlich werden diese als Versetzungen bezeichnet. Die in Kapitel 2.3.2 eingeführten Fehlanpassungs- und Durchstoßversetzungen gehören zu eben diesen Versetzungen. Die beiden Wörter „Fehlanpassung“ und „Durchstoß“ deuten hierbei nur auf ihre Entstehung hin und nicht auf eine etwaige Unterart. Eine Versetzung kann nicht im Inneren eines Kristalls entstehen oder enden. Dies geschieht nur an Grenz- oder Oberflächen. Alternativ dazu kann die Versetzung auch einen in sich geschlossenen Ring bilden. Abhängig vom so genannten Burgersvektor, welcher die Größe sowie die Richtung der Verzerrung repräsentiert (Begriffserklärung des Burgersvektors anhand Abb.: 2.9), werden verschiedene Unterarten der Versetzungen definiert. Abhängig von der Beziehung zwischen Burgersvektor und dem Vektor der Versetzungslinie ds gilt bei Durchstoßversetzungen und Wachstum in c -Richtung:

$$\text{Stufenversetzung } b = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle, b \perp ds$$

$$\text{Schraubenversetzung } b = \langle 0001 \rangle, b \parallel ds.$$

Ganz allgemein können Burgersvektor und Versetzungslinie jeden beliebigen Winkel einschließen. In diesem Fall bezeichnet man die Versetzung als gemischte Versetzung, die sowohl einen Stufenanteil als auch einen Schraubenanteil besitzt. Da die Versetzungslinie die ideale Kristallstruktur stört, ändern sich Bindungslängen und -winkel. Aufgrund der resultierenden kompressiven und tensilen Verspannungen bauen sich in unmittelbarer Nähe um die Versetzung Verspannungsfelder auf, die ebenfalls einen großen Einfluss auf die Kristalleigenschaften haben wie die Versetzungslinie. In der Regel umfasst der Begriff Versetzung sowohl die Versetzungslinie, welche auch als Versetzungskern bezeichnet wird, als auch das Verspannungsfeld um ihn herum. Eine Besonderheit der Stufenversetzungen wird als Peierls Mechanismus bezeichnet und bewirkt, dass sich Stufenversetzungen bevorzugt in bestimmte Kristallrichtungen auf sogenannten Gleitebenen ausbreiten bzw. verlaufen. Diese Gleitebenen werden durch den Burgersvektor und der Versetzungslinie aufgespannt.

Für die Relaxation spielen die Versetzungen eine erhebliche Rolle, da die Verspannung an den Grenzflächen durch Fehlanpassungsversetzungen abgebaut wer-

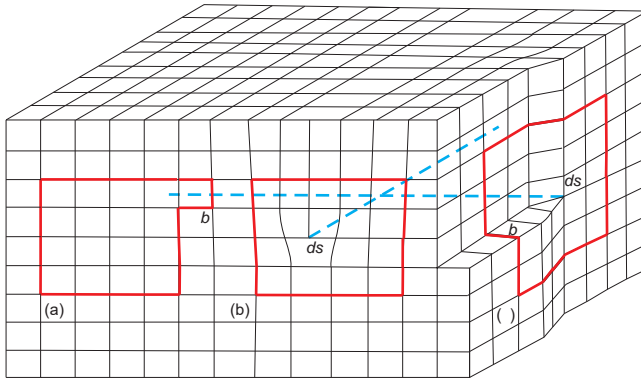


Abbildung 2.9.: Abbildung zur Definition des Burgersvektors. Der Burgersvektor entspricht dem Vektor, der bei einem Umlauf um eine Fehlstelle eingeführt werden muss, um dem ungestörten Fall zu entsprechen. (a) entspricht hier dem Burgersvektor der bei der Stufenversetzung (b) eingeführt werden muss. (c) zeigt eine Schraubenversetzung und den entsprechenden Burgersvektor.

den kann. Je nach Größe der Verspannung können so ganze Netzwerke solcher Versetzungen entstehen [83, 84, 85, 48, 86].

Zweidimensionale Defekte

Zweidimensionale Defekte sind flächenhafte Defekte und werden auch als Flächendefekte bezeichnet. Im Prinzip ist jede Kristalloberfläche ein solcher Defekt. Im Allgemeinen jedoch, zeichnet sich ein Flächendefekt dadurch aus, dass er eine Grenzfläche zwischen zwei Bereichen bildet. Abhängig von der Art dieser verschiedenen Bereiche unterscheidet man zwischen Phasengrenzen, Korngrenzen und Stapelfehlern. Als Phasengrenzen bezeichnet man die Grenzflächen zwischen zwei aus chemischer Sicht verschiedenen Körpern. Am Beispiel von GaInN oder AlGaIn sind solche Phasengrenzen die Folge, wenn die Komposition nicht homogen ist, sodass eine Phase höheren Indium- oder Aluminiumgehalts auf eine Phase trifft, die weniger In oder Al enthält. Ein weiteres Beispiel für eine Phasengrenze ist die Grenzfläche zwischen der nativen Oxidschicht und dem eigentlichen Gruppe-III-Nitrid Kristall.

Im Gegensatz zu den Phasengrenzen trennt eine Korngrenze zwei chemisch identische Körper, allerdings sind diese verschiedenartig orientiert. So trennen Korngrenzen in polykristallinen Materialien die verschieden orientierten Kristallite. In

perfekten Einkristallen kommen Korngrenzen nicht vor. Aufgrund der Heteroepitaxie können sie in der Regel nicht vermieden werden. Sie können unter anderem bei der Koaleszenz von Nukleationsschichten entstehen. Insbesondere führen Verdrehungen (engl.: twist) oder Verkipnungen (engl.: tilt) der Nukleationskeime zu Korngrenzen. Ist die Periodizität der Stapelfolge, wie sie in Abbildung 2.2 dargestellt ist, gestört, spricht man von Stapelfehlern. Es kann hierbei zwischen intrinsischen und extrinsischen Stapelfehlern unterschieden werden. Bei den intrinsischen Stapelfehlern ersetzt eine zusätzliche Ebene eine der zuvor vorhandenen. Aus einer Stapelfolge ABABAB wird dann ABABCBC oder ABABCACA. Wird lediglich eine Ebene eingeschoben, wobei der Kristall danach normal weiter wächst, so handelt es sich um einen extrinsischen Stapelfehler (Beispiel: aus ABABABAB wird ABABCABAB) [87]. Auf Grund der hexagonalen Wurtzitstruktur unterscheidet man bei den Gruppe-III-Nitriden außerdem zwischen basalen und prismatischen Stapelfehlern. Bei basalen Stapelfehlern ist die Stapelfolge der hexagonalen Grundflächen entlang der c-Achse gestört. Prismatische Stapelfehler sind Störungen der Stapelfolge entlang der m- oder a-Richtungen.

Dreidimensionale Defekte

Dreidimensionale Defekte sind Volumendefekte, die in einer Vielzahl an Formen vorkommen können. Wesentlich von Bedeutung für die Gruppe-III-Nitride sind die V-förmigen Gruben (engl.: V-pits) welche die Enden von Durchstoßversetzungen dekorieren können. V-förmige Gruben sind invertierte Pyramiden mit hexagonaler Grundfläche. Des Weiteren sind Risse zu nennen. Vor allem bei der Etablierung der Nitride in der Siliziumtechnologie, sind diese ein großes Hindernis. Sie entstehen als Relaxationsmechanismus auf Grund von tensiler Verspannung, die vor allem durch die großen Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten hervorgerufen wird. Für das Wachstum von InN spielen vor allem Indiumtröpfchen auf den Probenoberflächen sowie Indiumanhäufungen (engl.: In-cluster) innerhalb der Schicht eine große Rolle.

3. Molekularstrahlepitaxie

Bereits in Kapitel 2.2.1 wurde kurz auf die Molekularstrahlepitaxie eingegangen. Dies soll in diesem Kapitel vertieft werden. Zunächst wird auf die technischen Grundlagen und Voraussetzungen für die MBE eingegangen. Des Weiteren werden einige wachstumsspezifische Prozesse an der Oberfläche beschrieben und schließlich einige in der Vergangenheit entwickelte Wachstumsmethoden vorgestellt.

3.1. Technische Grundlagen

3.1.1. Vakuum

Unabhängig davon ob MOMBE oder MBE genutzt wird, Grundlage ist in beiden Fällen ein Ultrahochvakuum (UHV, 10^{-7} - 10^{-12} hPa). Bei solch niedrigen Drücken enthält ein Volumen von einem Kubikzentimeter nur noch 10^9 - 10^4 Teilchen und die mittleren freien Weglängen erstrecken sich von 1 km bis 10^5 km. So gelangen die Gasmoleküle und Atome der Quellmaterialien ungehindert, d.h. ohne Wechselwirkungen wie z.B. Stöße mit dem Restgas zum Substrat. Zusätzlich bewirkt das UHV, dass der Einbau von Fremdatomen aus der Umgebung um mehrere Größenordnung geringer ist als bei herkömmlichen Gasphasenepitaxieverfahren. Auch wenn die Drücke während des Wachstums im Bereich von 10^{-5} hPa nicht unüblich sind, so beträgt die mittlere freie Weglänge immerhin noch einige Meter.

Mehrere Pumpsysteme sind notwendig um diese Drücke zu gewährleisten. Das Zugpferd dieser Pumpsysteme bildet in den meisten Fällen eine Kombination aus Turbomolekular- und Vorpumpe. Letztere pumpt das innerhalb der Turbopumpe hinter deren Schaufeln verdichtete Material ab. Drücke von bis zu 10^{-10} hPa können somit erreicht werden. Mit Hilfe von Ionengetter- und Sublimationspumpen wird der Druck um eine weitere Größenordnung abgesenkt. Schließlich verfügen gebräuchliche MBE Systeme über mit flüssigem Stickstoff befüllbare Kühlschilde, die an den Innenwänden der Vakuumkammer angebracht sind. Drücke von bis zu 10^{-12} hPa sind somit möglich. Um das UHV nicht mit jeder gewachsenen Probe

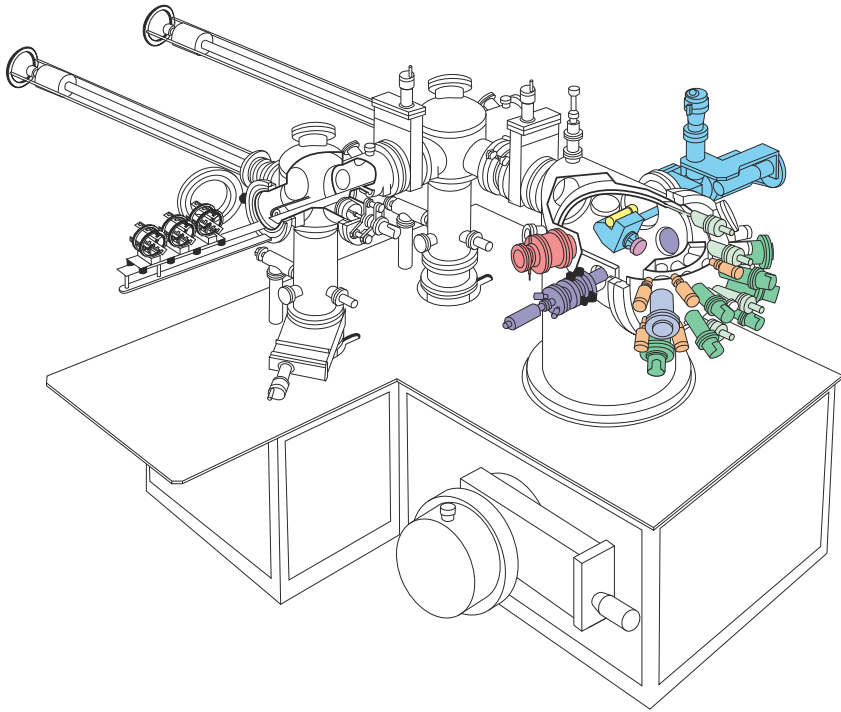


Abbildung 3.1.: Schema einer RIBER 32P MBE Anlage.

zu brechen, werden diese über mehrere Vorkammern, die über eigene Pumpen verfügen, geschleust.

Das Hin- und Herschleusen der Proben macht der sogenannte Manipulator möglich. Ohne das Vakuum zu brechen kann die Probe so vom Plattenventil weg Richtung Wachstumsposition gedreht werden. Zusätzlich kann die Probe in allen drei Raumrichtungen um mehrere Zentimeter bewegt und außerdem in Rotation versetzt werden. Durch ein Heizfilament welches am Manipulator angebracht ist, werden außerdem die Wachstumstemperaturen geregelt.

3.1.2. Materialquellen

In den nächsten Unterkapiteln werden die Technologien beschrieben, die bei der MBE zur Bereitstellung der Materialflüsse zum Einsatz kommen. Dabei unterliegen die Quellen enorm hohen Anforderungen in Bezug auf Reinheit, Flusshomogenität und -stabilität.

Das Gruppe-V-Element: Stickstoff

Elementarer Stickstoff kommt in der Natur stets als zweiatomiges Molekül N_2 vor, wobei die beiden Stickstoffmoleküle durch eine Dreifachbindung verbunden sind. Die Dissoziationsenergie zum Aufspalten dieser Molekülbindung beträgt 9,756 eV [88]. Somit verhält sich Stickstoff bei den möglichen Wachstumstemperaturen inert, da molekularer Stickstoff in Form von N_2 nicht zum Wachstum beitragen kann.

Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, gibt es mehrere Möglichkeiten atomaren Stickstoff zu liefern. Die thermische Dissoziation von Ammoniak an der Substratoberfläche dient vor allem bei der MOVPE und der HVPE als Quelle für den atomaren Stickstoff, findet aber auch Anwendung in der MBE. In diesem Fall spricht man auch von GSMBE (gas source MBE).

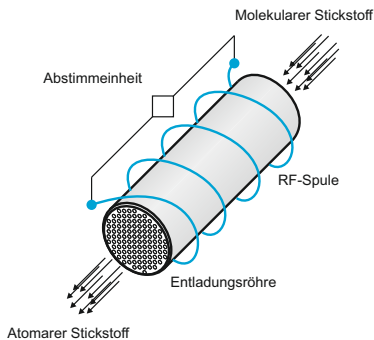


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau einer RF-Plasmaquelle.

Über die Jahre hat das Interesse an dieser Technologie allerdings nachgelassen, sodass sie heute nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Hauptursache dafür sind Probleme, die aus der Notwendigkeit hoher Temperaturen zur Aufspaltung von NH_3 entstehen. Am Beispiel von GaN-Wachstum wurde ermittelt, dass die Einbaueffizienz von Stickstoff aus der NH_3 Dissoziation bei einer Substrattemperatur von $830^\circ C$ lediglich 4% [89] beträgt und bei Temperaturen unterhalb von $730^\circ C$ sogar unterhalb von 0,1% [90].

Dieses Problem kann umgangen werden wenn anstelle von Ammoniak atomarer Stickstoff verwendet wird, der mit Hilfe einer Plasmaquelle erzeugt werden kann. Am meisten verbreitet ist das Radiofrequenzplasma (RF-Plasma). Schematisch ist der Aufbau einer solchen Plas-

maquelle in Abbildung 3.2 dargestellt. Um eine Entladungsröhre (Kavität) aus pyrolytischem Bornitrid (PBN) ist eine Spule gewickelt. Über einen RF-Generator wird ein Wechselstrom durch die Spule getrieben, welcher innerhalb der Spule mit einer Rate, welcher der Frequenz des Generators entspricht, oszilliert. Die Konsequenz ist ein starkes Magnetfeld. Gleichzeitig fließt durch die Windungen der Spule Kühlwasser, welches die Plasmaquelle kühlt. Durch statistische Prozesse (z.B. kosmische Strahlung) werden Elektronen von den Stickstoffatomen, die durch die Kavität strömen, gelöst und in diesem Magnetfeld beschleunigt. Dabei entstehen solch hohe Energien, dass durch Stöße mit anderen Atomen und Molekülen weitere Elektronen ausgelöst werden und Ionisationskaskaden entstehen. Die Fortsetzung dieser induzierten Ionisation führt zu einer Kettenreaktion, welche das Aufbrechen der Molekülbindungen bewirkt. Sobald das Plasma gezündet ist, steigt dessen Dichte bis ein Gleichgewicht entsteht, welches durch die Leistung des Generators sowie durch den Stickstofffluss geregelt werden kann. Man spricht bei dieser Art der Plasmaerzeugung auch von induktiv gekoppeltem Plasma. Aufgrund von Plasmaentladungen in der Kavität kommt es zu Änderungen der Impedanz. Diese Änderung kann durch eine Abstimmereinheit, welche aus zwei Kondensatoren besteht, mit der Impedanz des RF-Generators abgeglichen werden. Auf diese Weise werden Verluste minimiert. Es sei hier noch erwähnt, dass neben den freien Stickstoffatomen auch ionisierte (ein- oder mehrfach) Spezies freigesetzt werden. Diese können die Qualität des gewachsenen Materials hinsichtlich Störstellen signifikant beeinflussen [91].

Weniger verbreitet sind ECR-Plasmaquellen (engl. electron cyclotron resonance). Der primäre Unterschied zu den RF Plasmaquellen liegt in der Erzeugung hochenergetischer Elektronen. Bei der ECR-Methode wird innerhalb der Plasmaquelle ein Magnetfeld erzeugt, in dem freie Elektronen des Stickstoffs aufgrund der Lorentzkraft mit der Larmorfrequenz gyrieren. Durch Einkopplung von Mikrowellenstrahlung der gleichen Frequenz kommt es zu einem resonanten Energieübertrag auf die Elektronen.

Ein direkter Vergleich zwischen RF- und ECR-Plasma am Beispiel von GaN-Wachstum ergab qualitativ hochwertigere Ergebnisse für das Wachstum mit der RF-Plasmaquelle [92]. Als Beleg für diesen Unterschied führten die Autoren optische Emissionsspektren beider Plasmaquellen an. Dabei konnte gezeigt werden, dass das ECR-Plasma weitaus größere Anteile hochenergetischer Ionen enthält als das RF-Plasma. Des Weiteren konnte in einer Publikation von Kirchner et al. gezeigt werden, dass ein ECR-Plasma unter bestimmten Voraussetzungen Veränderungen der Struktur gewachsener GaN-Schichten durch Ionenbeschuss hervorruft [93].

„Supersonic Jet“ [94], Kaltkathoden Ionenkanonen [95] sowie Kaufmann Ionenkanonen [96] sind drei weitere Technologien mit deren Hilfe Stickstoffplasmen erzeugt werden können. Diese sollen hier aber nur abschließend erwähnt und nicht weiter beschrieben werden, da sie nur eine äußerst geringe Bedeutung erlangen.

Die Gruppe-III-Elemente: Aluminium, Gallium und Indium

Um den Materialfluss der Gruppe-III-Metalle zu gewährleisten, finden Effusionszellen Anwendung. Diese unterliegen sehr hohen Anforderungen, denn die von ihnen stammenden Flüsse müssen sehr stabil und uniform sein. Außerdem müssen sie sehr hohen Temperaturen (bis 1400°C) standhalten ohne Verunreinigungen zu induzieren. Der Aufbau einer solchen Zelle ist in Abbildung 3.3(a) zu sehen. Die hochreinen Metalle (in der Regel 6-7N, d.h. 99,9999-9%iger Reinheit) werden in Tiegeln aus hitzebeständigen Materialien wie pyrolytischem Bornitrid oder Quarz verflüssigt. Um Schäden an den empfindlichen Tiegeln durch Wiederverfestigen der Metalle zu vermeiden, werden diese stets auf Temperaturen über ihren Schmelzpunkten gehalten. Die notwendigen Temperaturen werden mit Hilfe von radial um die Tiegel laufende Tantal-Filamente erzeugt. Um Tröpfchenbildung an den Tiegelöffnungen zu vermeiden, werden oft zwei voneinander getrennte Filamente benutzt, wobei das Filament an der Öffnung eine höhere Temperatur regelt als das untere. Um den Wärmeübertrag auf benachbarte Zellen so minimal wie

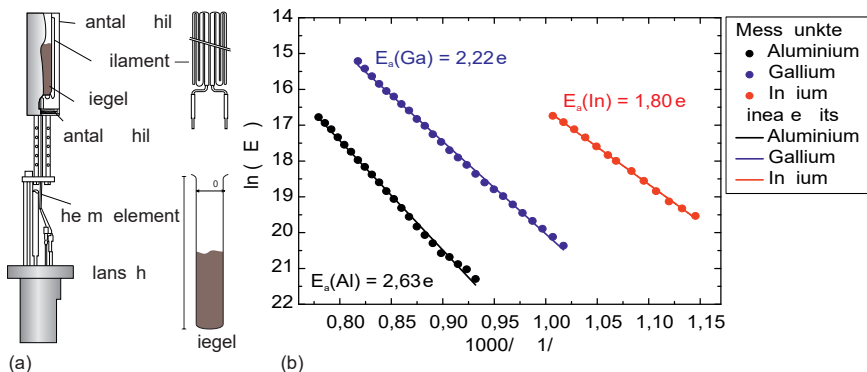


Abbildung 3.3.: Die Abbildung (a) zeigt den Aufbau einer herkömmlichen Effusionszelle, sowie das entsprechende Filament zur Tiegelheizung und einen Tiegel. In (b) sind die drei Arrheniusgraphen der Al-, Ga- und In-Evaporation mit den daraus bestimmten Aktivierungsenergien aufgetragen.

möglich zu halten und um die thermische Effizienz selbst zu steigern, sind alle Effusionszellen mit Ta-Hitzeschilden ausgestattet. Ein oder mehrere Thermoelemente, welche direkt mit dem Tiegel verbunden sind, dienen der Temperaturmessung. Übersteigt die Temperatur des Tiegels eine materialspezifische Temperatur, beginnt die Evaporation von Atomen und Molekülen aus der flüssigen Phase des im Tiegel befindlichen Metalls. Diese Teilchen verlassen die Zelle und gelangen in Richtung Substrat.

Um den Fluss zu kontrollieren, werden in der Regel Ionisationsvakuummeter (im vorliegenden Fall eine Bayard-Alpert-Druckmessröhre (BA)) verwendet. Diese basieren auf der Ionisation des Restgases in der Kammer und dem daraus resultierenden Stromfluss am Messgerät. Die am Manipulator befindliche BA-Röhre kann direkt in den Teilchenfluss gedreht werden, sodass der sogenannte flussäquivalente Druck (engl. beam equivalent pressure, BEP) gemessen werden kann. Dieser BEP ist materialspezifisch und zeigt ein Arrheniusverhalten. Da die BA auf Stickstoff kalibriert sind, müssen die gewonnenen Messdaten für die Metalle mit einem Korrekturfaktor angepasst werden. Nach Herstellerangaben ist dieser Korrekturwert für Al, Ga und In: 0,92, 1,68 und 2,44. In Abbildung 3.3(b) sind die entsprechenden Arrheniusgraphen für Al, Ga und In in einem Diagramm zusammengefasst.

Oft wird anstelle von Effusionszelle der Terminus Knudsenzelle verwendet. Dies ist allerdings nicht ganz richtig, da bei einer Knudsenzelle von einem Gleichgewicht zwischen flüssiger und der darüber liegenden gasförmigen Phase ausgegangen wird [97]. Dieser Umstand kann nur realisiert werden, wenn Tiegel mit sehr kleinen Öffnungen verwendet werden. Der Terminus Langmuirzellen ist eher angebracht. Während M. Knudsen seine Theorie anhand der Verdampfung von flüssigem Quecksilber untersuchte, beschäftigte sich Langmuir mit festem Wolfram [98]. Diesen Arbeiten zugrunde liegend kann die Rate der Teilchen Φ_E , die von einer Materialoberfläche A_O in das UHV evaporieren, berechnet werden zu:

$$\Phi_E = A_O p(T) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}} [99]. \quad (3.1)$$

Hierbei ist N_A die Avogadrokonstante, k_B die Boltzmannkonstante, M das Molekulargewicht des jeweiligen Metalls, T die Temperatur und $p(T)$ der Gleichgewichtsdampfdruck. Aus dieser Gleichung lässt sich nun anhand der geometrischen Beziehungen zwischen Effusionszelle und Substrat der Fluss berechnen, der an einem beliebigen Punkt auf dem Substrat ankommt. Nach Sitter [99] ergibt sich hier ein Fluss von:

$$\Phi_P = \frac{\Phi_E}{\pi} \frac{1}{r_P^2} \cos\Theta \cos(\Theta + \phi). \quad (3.2)$$

Die entsprechenden Variablen können der Abbildung 3.4 entnommen werden. Aufgrund der großen Tiegelöffnungen und dem großen Einfluss geometrischer Details

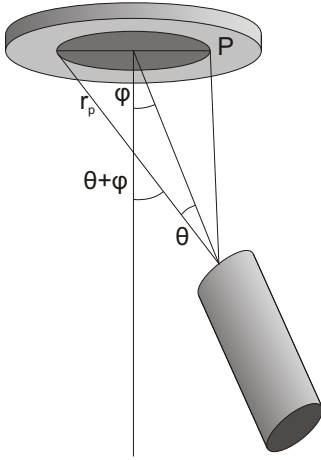


Abbildung 3.4.: Geometrische Gegebenheiten bei der Evaporation aus den Effusionszellen.

der Tiegel, wie das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser, ob zylindrisch oder konisch, die Position relativ zum Substrat und der Füllstand, liefern die Gleichungen 3.1 und 3.2 nur eine grobe Näherung der tatsächlichen Flussraten. Um genaue Raten zu bestimmen, greift man in der Regel auf Wachstumsexperimente zurück. Direkte Möglichkeiten die Wachstumsraten noch während des Wachstums zu bestimmen, bieten optische Reflektometrie und hochenergetische Elektronenbeugung an der wachsenden Schicht. Diese Methoden werden in Kapitel 4.1 und 4.2 beschrieben. Eine dritte Möglichkeit bietet die Bestimmung der Schichtdicke nach dem Wachstum mit Hilfe von Röntgenbeugung (4.5), Transmissionselektronenmikroskopie sowie in gewissen Grenzen auch Rasterkraftmikroskopie (4.3) und Rasterelektronenmikroskopie (4.4). Aus der ermittelten Schichtdicke kann dann die Wachstumsrate bestimmt werden.

Um bei dem Wachstum ternärer oder quaternärer Gruppe-III-Nitride eine gewünschte Komposition der Flüsse zu erhalten, können die Informationen aus den BEP Messungen verwendet werden. Dabei gilt, dass das Verhältnis zwischen den Flüssen Φ_i und Φ_j der Quellmaterialien i und j in direkter Beziehung zu dem Verhältnis ihrer BEPs p_i und p_j steht. Dieses Verhältnis kann mit:

$$\frac{\Phi_i}{\Phi_j} = \frac{p_i}{p_j} \frac{\eta_j}{\eta_i} \sqrt{\frac{T_i M_j}{T_j M_i}}. \quad (3.3)$$

$\eta_{i,j}$ sind dabei die Ionisierungskoeffizienten relativ zu Stickstoff:

$$\frac{\eta_{i,j}}{\eta_{N_2}} = \left(\frac{0,4 Z_{i,j}}{14} \right) + 0,6, \quad (3.4)$$

wobei $Z_{i,j}$ die Ordnungsnummer der Materialien i und j sind [100]. Die mit Hilfe dieser Formel ermittelten Korrekturwerte weichen allerdings leicht von denen des Herstellers der Zellen ab. Für die später nötigen Berechnungen der Flüsse werden die Herstellerangaben genutzt.

Abschließend sei hier noch eine andere Art Materialquelle erwähnt. In sogenannten Valved-Cracker Zellen werden die Materialien aus sehr großen Reservoirs über Ventile in eine Röhre geleitet, in der aufgrund sehr hoher Temperaturen die Molekülbindungen aufgebrochen werden, noch bevor sie das Substrat erreichen. Diese Zellen kommen vor allem bei den Arseniden, Phosphiden und Antimoniden zum Einsatz.

3.2. Grundlagen des Wachstums

Das MBE-Wachstumssystem besteht im Wesentlichen aus drei Bereichen: dem Substrat, der Gasphase und einer Übergangsphase [99]. Während das Substrat in der Regel ein Kristall und somit periodisch und geordnet ist, ist die Gasphase komplett ungeordnet. Sie befindet sich weit über dem Substrat und besteht aus den Molekülen und Atomen, welche von den Materialquellen geliefert werden. Der Übergang der Gasphase zum Substrat findet in der Übergangsphase statt, welche sich direkt über dem Substrat befindet und sehr stark durch die Wachstumsbedingungen beeinflusst wird. Diese Wachstumsbedingungen werden wiederum durch die Eigenschaften der Gasphase, welche durch die Flüsse der Quellen und dem Hintergrunddruck bestimmt werden, und der Beschaffenheit sowie die Temperatur des Substrates bestimmt. Bei der Beschaffenheit des Substrates spielen drei Faktoren eine wichtige Rolle: Gitteranpassung oder Gitterfehlanpassung, die Kristallorientierung des Substrates und die Oberflächengeometrie (Rekonstruktionen). Wie in Kapitel 2.3 beschrieben ist, bestimmt die Gitterfehlanpassung unter anderem den Verspannungszustand innerhalb der wachsenden Schicht. Die Kristallorientierung des Substrates wird bestimmt durch den Fehlschnitt und somit der Anzahl der Stufen und der Breite der Terrassen, ob N-polar oder III-polar (siehe Kapitel 2.1.1) und ob es sich um eine polare, eine semipolar oder eine nicht polare Oberfläche handelt. Die Oberflächengeometrie kann bestimmt werden durch Oberflächenrekonstruktionen, die unter bestimmten Voraussetzungen entstehen und im Wesentlichen das Vorhandensein freier oder gesättigter Bindungen bestimmen, oder aber auch durch die Nutzung von strukturierten Substraten. Hierdurch kann das Wachstum in bestimmte Richtungen gelenkt werden.

Innerhalb der Übergangsphase finden die Prozesse statt, die letztendlich zum Schichtwachstum führen. Im Wesentlichen sind das: Chemisorption, Physisorption, Oberflächenmigration und Anhäufungen (engl.: clustering). Bereits 1951 wurde von Burton, Cabrera und Frank eine Theorie (BCF) entwickelt, die das Wachstum von GaAs Schichten beschreibt [101]. Nach dieser Studie wird das

Wachstum einer Schicht durch das Propagieren von monoatomaren Stufen an der Oberfläche getrieben. Die aus der Gasphase stammenden Atome und Moleküle werden zunächst an der Oberfläche adsorbiert. Entweder desorbieren sie nach der Lebensdauer τ_s wieder oder sie diffundieren auf der Oberfläche mit dem Diffusionskoeffizienten D_s . Auf diese Weise wird eine charakteristische Längenskala $x_s = \sqrt{D_s \tau_s}$, die mittlere Oberflächendiffusionslänge, definiert. Die fundamentale Größe der BCF-Theorie ist allerdings die Konzentration n_s freier Atome. Bei vernachlässigbarer Desorption wird die Veränderung δn_s dieser Konzentration durch die BCF-Gleichung:

$$D_s (\delta n_s)^2 + J = 0, \quad (3.5)$$

wobei J der Fluss ist, welcher durch die Parameter der Materialquellen bestimmt wird, beschrieben. Bei moderaten Flüssen und Substrattemperaturen, bei denen Wechselwirkungen unter den ankommenden Atomen vernachlässigt werden können, stimmt die BCF-Theorie sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Bei geringen Temperaturen und hohen Flüssen werden solche Wechselwirkungen allerdings immer wahrscheinlicher. Während sie in der BCF-Theorie keine Beachtung finden, führen sie in der Realität zu Inselbildung, Anlagerung an bereits entstandene Inseln sowie die Koaleszenz dieser Inseln. Des Weiteren werden Wechselwirkungen an den Stufenkanten vernachlässigt. Die eigentlich veränderlichen Stufen bleiben so in Form und Verlauf gleich.

In einer Erweiterung der BCF-Theorie durch Nishinaga et al. wird ein eindimensionales Modell zu Berechnung der Adatom-Verteilung genutzt [102]. Die Gleichung für die Diffusion lautet in diesem Zusammenhang:

$$-D_s \frac{d^2 n_s}{dx^2} = J - \frac{n_s}{\tau_s} \quad (3.6)$$

mit den Randbedingungen

$$J \frac{\lambda_0}{2} = -D_s \left. \frac{dn_s}{dx} \right|_{x=\lambda_0/2}.$$

Die x-Achse verläuft dabei senkrecht zu den Stufen und λ_0 ist der Abstand zwischen zwei Stufen. Wenn $\lambda_s \gg \lambda_0$ ist, kann die Lösung dieser Gleichung geschrieben werden als

$$n_s(x) = n_{step} + \left(\frac{J \lambda_0^2}{8 D_s} \right) \left[1 - \left(\frac{2x}{\lambda_0} \right)^2 \right], \quad (3.7)$$

wobei λ_s die Diffusionslänge der Atome ist. Der resultierende Wachstumsmodus wird im Allgemeinen als Stufenwachstum (engl.: step-flow) bezeichnet. Der wichtigste Parameter dieser Gleichung ist D_s , wobei dessen Wert abhängig von der

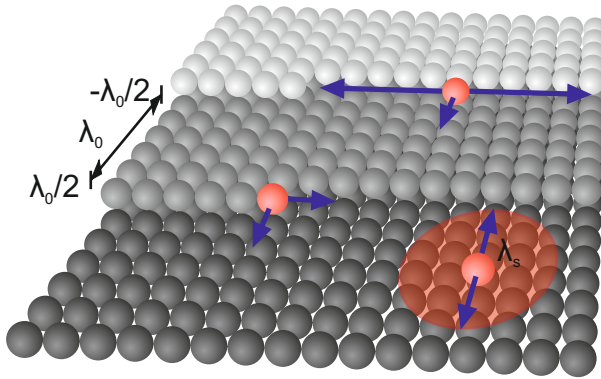


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Oberflächendiffusion.

Substrattemperatur und auch vom V/III Verhältnis ist. Zur Veranschaulichung sind einige Aspekte dieser Zusammenhänge in Abbildung 3.5 dargestellt. Für den Fall, dass $\lambda_s < \lambda_0$ ist, können die Adatome die Stufenkanten nicht mehr erreichen, sodass sie auf den Terrassen in den Kristall eingebaut werden. Auf diese Weise entstehen zweidimensionale Inseln, die im Laufe des Wachstums anwachsen und schließlich zu einer geschlossenen Schicht koaleszieren können. Dieses zweidimensionale Wachstum wird auch als Frank-van-der-Merwe Wachstum bezeichnet und kann nur etabliert werden, wenn die Adatome eine stärkere Bindung zum Substrat als zueinander aufbauen. Es bildet sich somit eine erste geschlossene Schicht an der sich dann weitere anlagern. Entgegengesetzt dazu entstehen dreidimensionale Inseln, wenn die Adatome eine stärkere Bindung zueinander eingehen als zu den Substratatomen. In diesem Fall spricht man vom Volmer-Weber-Wachstum. In der Regel findet man den Mittelweg zwischen den beiden Wachstumsmodi, bei dem zwar die gesamte Oberfläche benetzt wird, inselartige Strukturen aber dennoch entstehen. Die Ursache ist in den meisten Fällen die Verspannung der wachsenden Schicht. Man spricht dann vom Stranski-Krastanov-Wachstum. Ein weiterer Aspekt, welcher in Abbildung 3.6 dargestellt ist, ist die potentielle Energie an der Oberfläche. Zu sehen ist ein wellenförmiger Potentialverlauf. Jedes Maximum spiegelt dabei eine Barriere wider, die bei einer Bewegung des Adatoms überwunden werden muss. Neben den Aktivierungsenergien für die Diffusion auf Terrassen (schwarze Kurve, E_{TD}), an Stufenkanten (rote Kurve, E_{Kante}), der Bindungsenergie an einem Stufenknick (E_{Knick}) sowie der Barriere eine Stufe zu erklimmen (E_{Stufe}), zeigt das Bild außerdem das Konzept der Ehrlich-Schwoebel-Barriere

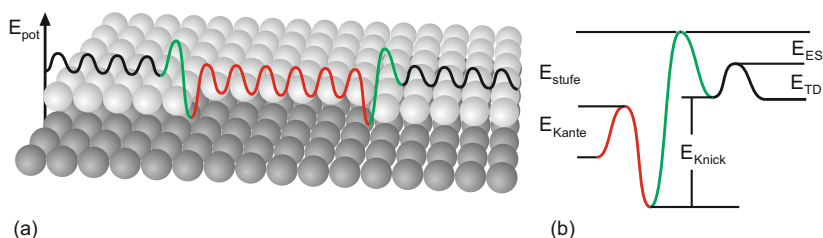


Abbildung 3.6.: Das Bild veranschaulicht auf einfache Weise verschiedene Oberflächenpotentiale. Das Potentialminimum liegt in diesem Fall bei einem Knick. Um diesen zu erreichen, müssen jedoch unter Umständen Potentialbarrieren überwunden werden. Diese sind auf Grund von Masse und Größe der Moleküle höher.

[103]. Ursache dieser Barriere ist die sich ändernde Koordination der Adatome, würden sie die Stufenkante passieren. Dieses Konzept wurde auch auf das Umwandern der Adatome von Stufenknicken in der Ebene erweitert [104, 105].

3.3. Züchtungsmethoden mittels MBE

Das konventionelle MBE Wachstum beruht auf dem simultanen Angebot aller am Wachstum beteiligten Materialien. Möchte man z.B. GaInN züchten, so werden sowohl die Gallium- und Indiumblende geöffnet als auch die Stickstoffblende. Schon auf dem Weg von Effusionszelle bzw. Plasmaquelle spätestens aber auf der Substratoberfläche verbinden sich einige der Gruppe-III-Elemente mit dem Stickstoff zu Molekülen. Aufgrund von Größe und Masse weisen diese Moleküle eine geringere Oberflächenmobilität auf. Bei hinreichend hohen Substrattemperaturen ist dieser Umstand nicht störend. Ist man allerdings gezwungen die Wachstumsexperimente bei tiefen Temperaturen durchzuführen, wird die Mobilität schnell so gering, dass es zu einem Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Wachstum kommt. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist das gerade wenn Indium am Wachstum beteiligt ist ein limitierender Faktor. Einige Methoden wurden entwickelt um die Mobilität der ankommenden Atome und Moleküle auch bei tiefen Temperaturen aufrecht zu erhalten. All diese Methoden basieren auf einer Modulation der Flüsse der Quellmaterialien. In den folgenden Unterabschnitten werden nun einige dieser Methoden vorgestellt.

Atomic layer deposition (ALD) - Atomlagenabscheidung

Eine der ersten Methoden, die entwickelt wurden, ist ALD. Ein U.S. Patent geht auf das Jahr 1977 zurück [106], wobei es dort jedoch als ALE (atomic layer evaporation) bezeichnet wurde. Oft wird anstelle von „deposition“ oder „evaporation“ die Bezeichnung „epitaxy“ verwendet. Wie der Name schon sagt, wird hier Atomlage für Atomlage gewachsen. Dieses Verfahren kann allerdings nur bei solchen Substituenten angewendet werden, welche die jeweilige Substratoberfläche vollständig benetzen. Am Beispiel von ZnTe, abgeschieden auf GaAs-Substraten, können sogar weit mehr als eine Monolage Zn bzw. Te angeboten werden, da die Atome, die keine Bindung mit dem Substrat oder der vorliegenden Atomlage eingehen können, in der Regel wieder desorbieren [107].

Migration enhanced epitaxy (MEE) - Migrationsunterstützende Epitaxie

Entwickelt wurde dieses Verfahren für die GaAs- und AlAs-Materialsysteme. Hierzu erschien die erste Veröffentlichung im Jahr 1986 von Horikoshi et al. [108]. Mithilfe dieses Verfahrens war gelungen, qualitativ hochwertige Schichten bei Substrattemperaturen, die weit unterhalb der herkömmlichen lagen, zu wachsen. Wachstumstemperaturen von 580°C waren zu jener Zeit nötig um hochwertiges GaAs herzustellen. Mit Hilfe von Photolumineszenz-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die MEE Methode bei Temperaturen bis 300°C hochwertigere Schichten liefern konnte. Selbst bei Substrattemperaturen von 100°C konnte Raumtemperatur-Photolumineszenz nachgewiesen werden. Da der Haftkoeffizient von Ga zu einer As-terminierten Oberfläche als 1 angenommen werden kann, zielt dieses Verfahren auf eine vollständige Benetzung der Oberfläche pro Galliumpuls ab. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Anzahl der ankommenden Ga-Atome gleich der Anzahl der freien Plätze an der Oberfläche waren. Je nach Temperatur der Ga-Zelle beträgt die Dauer eines Ga-Pulses zwischen 0,5 und 4,0 s. Anschließend wird dem Ga einige Sekunden Zeit gegeben um eventuelle Lücken zwischen entstandenen Inseln zu schließen. Als letzter Schritt folgt dann der Arsenpuls von mehreren Sekunden um das Ga in eine GaAs-Schicht einzubauen.

Einige Jahre später konnte dieses Verfahren erfolgreich auf die Gruppe-III Nitride angewendet werden [109, 110].

Metal-modulation Epitaxy (MME) - Metallmodulierte Epitaxie

Erstmals wurde dieses Verfahren 2006 in einer Veröffentlichung von S. D. Burnham und W. A. Doolittle beschrieben [111]. Um mit Hilfe von RHEED-Transienten das momentane Wachstumsregime von AlN zu bestimmen, wurde untersucht, wie sich besagte Transienten beim Öffnen und Schließen der Al-Blende verhalten. Dabei wurde der Stickstofffluss auch während der Al-Pulse aufrecht gehalten, was den Unterschied zum MEE-Verfahren ausmacht. Mit Hilfe der gewonnenen Daten konnte die gleiche Arbeitsgruppe zeigen, dass unter Anwendung dieses Verfahrens Material gewachsen werden kann, welches die Qualität von im Tröpfchenregime gewachsenem AlN besitzt, ohne jedoch Tröpfchen auf der Oberfläche auszubilden [112]. MME konnte ebenfalls auf das GaN-Materialsystem angewendet werden [113]. Vor allem für Mg-dotiertes GaN wurden beachtliche Erfolge publiziert [114, 115]. Aufgrund der Reproduzierbarkeit der RHEED-Transienten konnte mit Hilfe einer Kamera und einem geeigneten Algorithmus ein automatisiertes MME Verfahren entwickelt werden, welches selbständig die Metallblende öffnet oder schließt. Obwohl mit dem von den Autoren als smart-MME bezeichneten Verfahren eine Verbesserung der Schichtqualität publiziert wurde [116], ist es bei nur einer Veröffentlichung geblieben. Erfolge konnten schließlich auch im Falle von InN und GaInN erzielt werden [117, 21].

Droplet elimination by radical ion beam irradiation (DERI) - Beseitigung von Tröpfchen durch Ionenbestrahlung

Diese Methode wurde 2009 von T. Yamaguchi und Y. Nanishi entwickelt [22, 118]. Anders als die bisher erwähnten Methoden und Verfahren findet DERI lediglich für das Wachstum von InN und GaInN Anwendung. Ursache dafür ist die Tendenz des Indiums eher dreidimensionale Inseln (Tröpfchen) zu bilden als die Oberfläche herkömmlicher Substrate zu benetzen. Im Gegensatz zu MME, MEE oder ALE versucht man mit DERI nicht die Tröpfchenbildung zu vermeiden, sondern man erzwingt diese. Das Wachstum ist in zwei Prozesse unterteilt. In einem ersten Schritt wird eine wenige nm dicke InN-Schicht im In-reichen Regime gewachsen, sodass sich Tröpfchen mit einem Durchmesser von bis zu 10 µm ausbilden. Während dieses Schrittes verschwindet das RHEED-Signal nahezu vollständig. Im zweiten Schritt wird dann die In-Blende geschlossen und solange nitridiert, bis die Intensität des RHEED-Signals wieder hergestellt ist. Erfolgreich wurde mit diesem Verfahren außerdem GaInN sowie GaInN/InN-Übergitterstrukturen realisiert [23].

4. Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Charakterisierungsmethoden, welche in der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden, vorgestellt und beschrieben. Aufgrund der Komplexität und der in der Literatur meist unzufriedenstellenden Beschreibung, wird auf das Thema Reflexionselektronenbeugung genauer eingegangen.

4.1. Laserreflektometrie

Ein recht einfaches aber sehr hilfreiches Instrument zur Beobachtung und Kontrolle des Wachstums bildet die Laser-Reflektometrie. Zu diesem Zweck wird ein Laserstrahl einer Laserdiode mit einer Wellenlänge von 636 nm in einem Winkel von 15° auf die Probe gerichtet. Das von einer Photodiode detektierte Signal wird an einen Lock-in Verstärker weiter- und schließlich ausgegeben. Um Einflüsse der Substratheizung und anderen störenden Lichtquellen zu unterdrücken, passiert das reflektierte Laserlicht zunächst einen Infrarotfilter.

Während des Wachstums entsteht ein Schichtsystem bestehend aus dem Substrat mit dem Brechungsindex n_0 , der wachsenden Schicht (n_1) und dem Vakuum (n_2). Eine elektromagnetische Welle der Form

$$E(r, t) = E_0 \exp[i(\omega t - kr)] \quad (4.1)$$

(wobei $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz, $k = 2\pi n/\lambda_0$ die Wellenzahl, E_0 die Amplitude des elektrischen Feldes, r die Raumkoordinate, t die Zeit, n der Brechungsindex, f die Frequenz und schließlich λ_0 die Wellenlänge ist) wird beim Übergang zwischen Vakuum und wachsender Schicht an der Grenzfläche aufgeteilt in einen reflektierten und einen transmittierten Teil. Für die entsprechenden Reflexions- und Transmissionskoeffizienten ergeben sich dann:

$$r_{2,1} = \frac{\sin(\alpha_1 - \alpha_2)}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (4.2)$$

und

$$t_{2,1} = \frac{2 \sin \alpha_1 \cos \alpha_2}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2)}, \quad (4.3)$$

wobei α_2 der Einfallswinkel und α_1 der gebeugte Winkel ist. Mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz können 4.2 und 4.3 umgeformt werden zu:

$$r_{2,1} = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad (4.4)$$

und

$$t_{2,1} = \frac{2n_2}{n_2 + n_1}. \quad (4.5)$$

Um die Amplitude $r_{\text{ges}}E$ der zum Detektor reflektierten Welle zu bestimmen, kann man in einfacher Weise über die beteiligten Prozesse aufsummieren. Es ergibt sich ein Ausdruck der Form:

$$r_{\text{ges}}E = r_{2,1}E + t_{2,1}r_{1,0}t_{1,2}E \exp(ik_1 2d \cos \alpha_1) \quad (4.6)$$

$$+ t_{2,1}r_{1,2}r_{1,0}t_{1,2}E \exp(ik_1 4d \cos \alpha_1) + \dots, \quad (4.7)$$

woraus sich für den veränderlichen Teil der Phase der Welle ein Unterschied zu vorangegangenen Welle von

$$\Delta = 2k_1 d \cos \alpha_1 = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_1 d \cos \alpha_1 \quad (4.8)$$

ergibt. Hierbei ist d die Dicke der Wachsenden Schicht (1). Mit der vereinfachenden Annahme dass Substrat und Vakuum den gleichen Brechungsindex haben ($n_0 = n_2$), ergibt sich $r_{1,0} = r_{1,2}$ und aus Gleichung 4.7 wird:

$$r_{\text{ges}} = r_{2,1} + t_{2,1}t_{1,2}r_{1,2} \exp(i\Delta) \left\{ 1 + r_{1,2}^2 \exp(i\Delta) \right. \quad (4.9)$$

$$\left. + \dots + r_{1,2}^{2(p-2)} \exp[i(p-2)\Delta] \right\}, \quad (4.10)$$

wobei p die Anzahl der Durchläufe durch das Medium (1) angibt. Die Entwicklung dieser Gleichung führt zu:

$$r_{\text{ges}} = r_{2,1} + t_{2,1}t_{1,2}r_{1,2} \exp(i\Delta) \frac{1 - r_{1,2}^{2(p-2)} \exp[i(p-1)\Delta]}{1 - r_{1,2}^2 \exp(i\Delta)}, \quad (4.11)$$

woraus für $p \rightarrow \infty$

$$r_{\text{ges}} = -r_{1,2} \frac{1 - (r_{1,2}^2 + t_{2,1}t_{1,2}) \exp(i\Delta)}{1 - r_{1,2}^2 \exp(i\Delta)} \quad (4.12)$$

folgt. Für die Gesamtintensität I_{ges} ergibt sich dann mit dem Amplitudenquadrat der Wellenlänge:

$$I_{\text{ges}} = (r_{\text{ges}}E)(r_{\text{ges}}E)^* = \frac{2r_{1,2}^2 (1 - \cos \Delta) EE^*}{1 + r_{1,2}^4 - 2r_{1,2}^2 \cos \Delta}. \quad (4.13)$$

Da der Reflexionskoeffizient viel kleiner als 1 ist, kann der Nenner vernachlässigt werden und man erhält die einfache Form [99]:

$$I_{\text{ges}} = C(1 - \cos \Delta) \quad (4.14)$$

mit $C = 2r_{1,2}^2 EE^*$. Aus den Gleichungen 4.8 und 4.14 ist ersichtlich, dass die

Intensität des reflektierten Laserstrahls eine Kosinusfunktion der Schichtdicke ist. Die Intensität nimmt ein Maximum für $\Delta = 2\pi(m + 1/2)$ und ein Minimum für $\Delta = 2\pi m$, wobei m eine ganze Zahl ist. Für die Schichtdicke ergibt sich dann:

$$d = \frac{m\lambda_0}{2n_1 \cos \alpha_1}. \quad (4.15)$$

Die Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf der Reflektivitätsmessung während des Wachstums einer AlN-Schicht auf einem GaN-Template. Anhand der Abstände der Maxima oder Minima lässt sich hier die Wachstumsrate bestimmen.

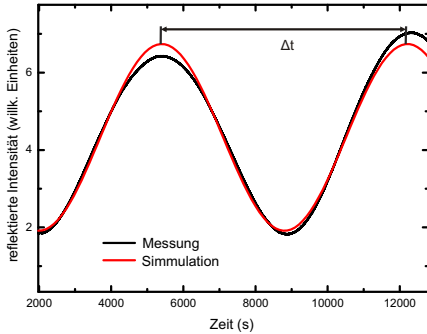


Abbildung 4.1.: Verlauf einer Laserreflektometrie-Messung am Beispiel einer AlN-Schicht auf GaN.

4.2. Reflexionselektronenbeugung

Der englische und weitaus gebräuchlichere Name dieser Methode lautet „reflection high energy electron diffraction“ (RHEED). Im folgenden wird ausschließlich der Terminus RHEED genutzt. Genau wie bei der Reflektometrie wird auch RHEED in-situ, d.h. während des Wachstums und unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Eine Elektronenkanone erzeugt einen Elektronenstrahl mit Elektronenenergien zwischen 10 keV und 50 keV. Unter einem sehr flachen Winkel ($\leq 3^\circ$) wird dieser auf die Probe gerichtet, wo die Elektronen des Strahls mit der Oberfläche wechselwirken. Hauptmechanismen dabei sind Beugung und Reflexion. Durch Interferenzen entstehen Beugungsmaxima, welche auf einem fluoreszierenden Schirm abgebildet werden. Aufgrund des flachen Einfallswinkels dringen die Elektronen des Elektronenstrahls nur wenige Monolagen in das Material ein. Dadurch ist RHEED sehr oberflächensensitiv.

4.2.1. Wellenlänge und Wellenvektor der Elektronen

Die Elektronenwellenlänge ist bestimmt durch die de Broglie-Relation zu:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}}, \quad (4.16)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse und E die kinetische Energie der Elektronen ist. In vektorieller Schreibweise und da die Wellenzahl k bestimmt ist durch

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (4.17)$$

wird aus Gleichung 4.16

$$\hbar k = \sqrt{2mE}. \quad (4.18)$$

Es sei hier noch erwähnt, dass für Energien die in der Größenordnung von 50 keV liegen, relativistische Effekte zu signifikanten Änderungen führen. Um dem entgegen zu wirken, wird ein relativistischer Term angefügt. Aus Gleichung 4.18 wird dann

$$\hbar k = \sqrt{2m_0E + \frac{E^2}{c^2}}. \quad (4.19)$$

Nach der Bragg-Bedingung für die Entstehung konstruktiver Interferenz und somit zur Entstehung eines Beugungsreflexes auf dem RHEED Schirm muss gelten:

$$\vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G}. \quad (4.20)$$

Darüber hinaus gilt im Falle elastischer Streuung, dass der Betrag des Wellenvektors (\vec{k}_0) gleich dem Betrag des gebeugten Wellenvektors (\vec{k}') ist. Abbildung 4.2 zeigt die grundlegende Entstehung der Interferenz- bzw. Reflektionsmuster, die auf dem RHEED-Schirm abgebildet werden. Das Zentrum der im Bild angedeuteten Ewald-Kugel kann ein beliebiger reziproker Gitterpunkt sein und ihr Radius wird durch die Länge von (\vec{k}_0) bestimmt. Der streifende Einfall des Elektronenstrahls bedingt in erster Näherung eine Wechselwirkung nur an der Oberfläche. Unendlich lange parallele Linien senkrecht zu dieser zweidimensionalen periodischen Struktur bilden dann das korrespondierende reziproke Gitter. Die Aufweitung des Elektronenstrahls sowie thermische Fluktuationen der Oberflächenatome führen zu einem Aufweiten dieser Linien, den sogenannten Laue-Stangen. Die Braggbedingung ist genau dann erfüllt, wenn diese Laue-Stangen die Ewald-Kugel schneiden (siehe Abbildung 4.2). Somit werden die Reflexe auf dem Schirm auf Halbkreisen, welche in die sogenannten Laue-Zonen ($L_1, L_2, L_3 \dots$) unterteilt werden, abgebildet.

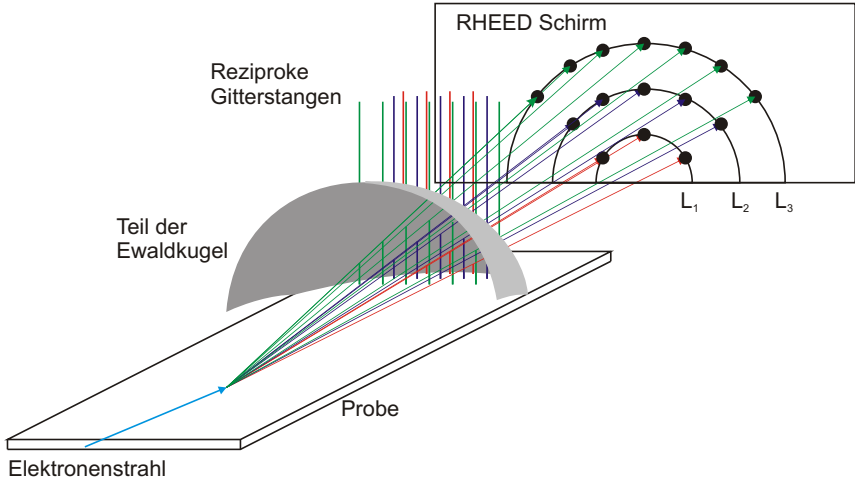


Abbildung 4.2.: Schematische Abbildung zur Entstehung der Signals auf dem RHEED-Schirm.

Ein Beispiel eines solchen sogenannten RHEED-Musters ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der im Zentrum gelegene Reflex entspricht dem direkt an der Probenoberfläche gespiegelten Elektronenstrahl (engl.: specular spot), welcher nach der Standardnomenklatur als (0,0) Reflex bezeichnet wird. Die nächsten Reflexe links und rechts daneben werden von innen nach außen als (0,-i) bzw. (0,i) bezeichnet. Die erste Ziffer dieser Nomenklatur ist der Bezeichner für die Lauezone bzw. des Lauerings in der bzw. auf dem sich der entsprechende Reflex befindet.

Ausgehend vom (0,0) Reflex können nun anhand der Abstände (d) der Reflexe die in-plane Gitterkonstanten bestimmt werden. Für die Gitterparameter parallel und senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl gilt [119]:

$$ng_{\parallel} = k_0 \left(\cos \Theta - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{L_n}{L}\right)^2 + 1}} \right) \quad (4.21)$$

und

$$ng_{\perp} = \frac{k_0}{\sqrt{\left(\frac{L}{nd}\right)^2 + 1}}. \quad (4.22)$$

Aus dem Abstand zwischen dem (0,0) Reflex und der Schattenkante D (siehe Abbildung 4.3) lässt sich der Einfallswinkel Θ bestimmen. Um den Abstand zwischen

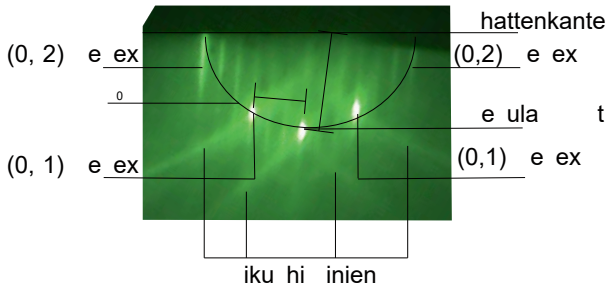


Abbildung 4.3.: RHEED Beugungsbild einer GaN Oberfläche.

Probenoberfläche und RHEED-Schirm (L) zu bestimmen, können die Reflexe des verwendeten Substrates herangezogen werden. Die entsprechenden Gitterparameter sowie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in der Regel sehr genau bekannt. L kann somit rekursiv bestimmt werden.

Unterschiedliche Muster geben weiterhin Aufschluss auf die Oberflächenstruktur der wachsenden Schicht. In Abbildung 4.4 sind Beispiele sowie die Ursache solcher Muster dargestellt. Beim Übergang von zweidimensionalem zum dreidimensionalem Wachstum spalten sich die zuvor beschriebenen Linien in einzelne Punkte auf. Diese Aufspaltung wird umso deutlicher, je größer die Höhenunterschiede sind. Einzelne zueinander verdrehte Kristallite führen zu einer Verbreiterung der Punkte parallel zur Schattenkante. In diesem Fall spricht man von einem polykristallinen Zustand. Anhand solcher RHEED-Muster, wie es in Abbildung 4.3 zu sehen ist, kann nicht nur auf die Gitterkonstante geschlossen werden, darüber hinaus können weitere Informationen der Oberflächenbelegung und Kristallorientierung getroffen werden. Die Grundlagen hierzu sollen im nächsten Unterkapitel beschrieben werden.

4.2.2. Kristallorientierung und Oberflächenrekonstruktionen

Aufgrund der hexagonalen Wurtzitstruktur können bei Wachstum in c -Richtung zwei verschiedene Orientierungen betrachtet werden ($\langle 10\bar{1}0 \rangle$ und $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). Diese Orientierungen wiederholen sich bei Rotation der Probe alle 60° . Anhand der $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Richtung und dem entsprechenden RHEED-Muster kann die a -Gitterkonstante der Schicht ermittelt werden. Das Muster, welches sich ergibt, wenn man die Probe entlang den $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Richtungen betrach-

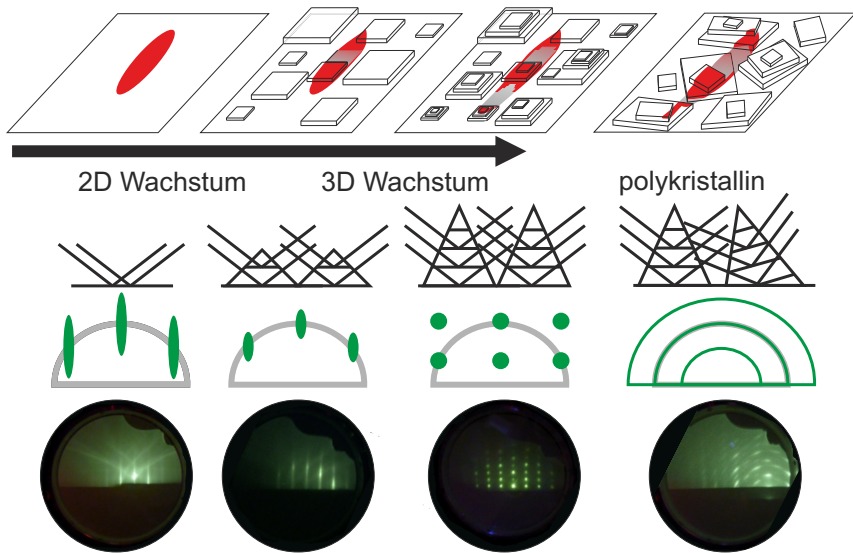


Abbildung 4.4.: Verschiedene RHEED Muster und deren Ursachen.

tet, entspricht den Abständen zwischen benachbarten Hexagon-Zentrumsatomen und somit $\sqrt{3}a$. Dargestellt ist dieser Sachverhalt in Abbildung 4.5.

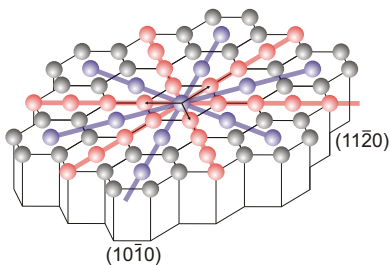


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung der Probenoberfläche mit den entsprechenden Oberflächenatomen. Farblich gekennzeichnet sind die beiden äquivalenten Kristallrichtungen.

Jede Oberfläche unterscheidet sich vom Volumenmaterial darunter durch fehlende Bindungen (engl.: dangling bonds). Diese „freien Enden“ bleiben aber nicht frei, sondern verbinden sich anderweitig, sodass nicht mehr die Periodizität des Volumenmaterials zu sehen ist. An der Oberfläche entstehen dadurch sogenannte Rekonstruktionen, die in vielfältiger Weise orientiert sein können. Es entsteht eine neue zweidimensionale Periodizität, die aber an der darunterliegenden Schicht angekoppelt ist. In Abbildung 4.6 sind einige solcher Rekonstruktionen dargestellt. Gleichzei-

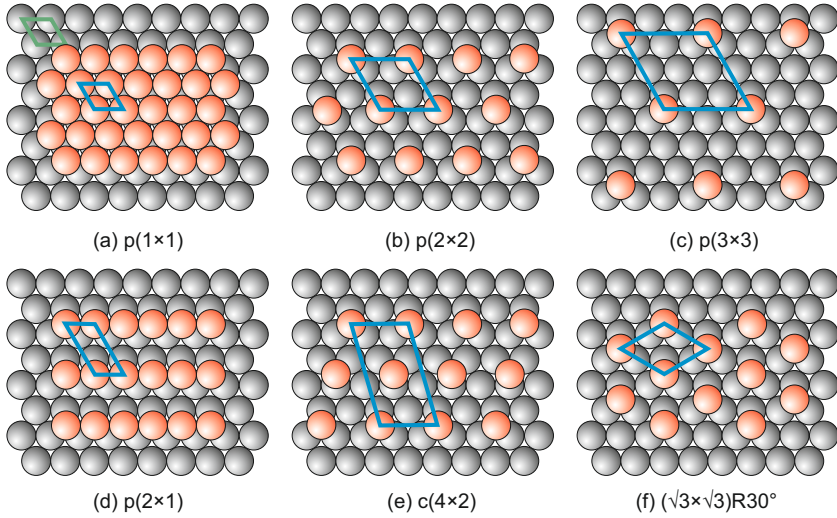


Abbildung 4.6.: Notation der Oberflächenrekonstruktionen nach Wood.

tig können der Abbildung die Bezeichnungen dieser Rekonstruktionen nach der Wood-Notation entnommen werden. Nach dieser Notation werden die Gittervektoren der zugrundeliegenden Schicht \vec{b}_1 und \vec{b}_2 in Relation zu den Gittervektoren der Rekonstruktion \vec{b}'_1 und \vec{b}'_2 gesetzt. Nach Konvention ist dabei \vec{b}'_1 immer der kürzere der beiden Vektoren [120]. Am Beispiel in Abbildung 4.6(b) gilt also $\vec{b}'_1 = 2\vec{b}_1$ und $\vec{b}'_2 = 2\vec{b}_2$ und somit die Betitlung p(2x2). Das p steht dabei für primitiv und ein c wie in (e) für zentriert. Ganz ähnlich wie bei den Bravais-Gittern bedeutet dies, dass sich ein Atom im Zentrum der von den beiden Vektoren aufgespannten Flächen befindet. Zusätzlich kann eine Rekonstruktion verdreht zum Untergrund orientiert sein. In der Wood-Notation wird dann ein Rx angefügt wobei das x für den entsprechenden Winkel steht (siehe Abbildung 4.6(f)).

4.2.3. Grundlagen der Streutheorie

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Streuung der Elektronen an der Oberfläche vollständig elastisch erfolgt. Hierzu werden die einfallenden Elektronen als ebene Welle

$$\psi_e(\vec{r}) = I_0 \exp \{ i \vec{k}_0 \vec{r} \} \quad (4.23)$$

betrachtet. Die Theorie der Streuung beginnt mit der Schrödingergleichung:

$$(\nabla^2 + U(\vec{r}) + k_0^2) \psi_e(\vec{r}) = 0. \quad (4.24)$$

Hierbei ist \vec{k}_0 der Wellenvektor der einfallenden ebenen Welle und $U(\vec{r})$ mit

$$U(\vec{r}) = \frac{2me}{\hbar^2} V(\vec{r}). \quad (4.25)$$

das Gitterpotential. $V(\vec{r})$ ist die potentielle Energie des Elektrons innerhalb des Kristalls (Strepotential). Wird ein einzelnes Atom der Ordnungszahl Z im Gitter betrachtet, so bestimmt dieses Potential den Streuquerschnitt mit:

$$V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(\frac{r}{a}\right), \quad (4.26)$$

wobei

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2 Z^{1/3}} \quad (4.27)$$

die Thomas-Fermi Abschirmlänge ist [119]. In der Bornschen Näherung führt dies zu einem Streuquerschnitt für jedes Atom von:

$$\sigma = \frac{16\pi m^2 e^4}{\hbar^4 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2 a^4}{4k^2 a^2 + 1}. \quad (4.28)$$

Am Beispiel von Ga mit $Z = 31$ ergibt dies einen Streuquerschnitt von $0,0159 \text{ nm}^2$. Verglichen mit dem Radius eines Galliumatoms ergibt das weniger als ein Drittel des Atomquerschnitts. Dies legt nahe, dass für die theoretische Betrachtung in erster Näherung einzelne Streuprozesse betrachtet werden können und für die Diskussion die kinematische Streutheorie herangezogen werden kann. Allerdings werden durch den streifenden Einfall der Elektronen mehrere Atome überstrichen, sodass die dynamische Streutheorie betrachtet werden muss [121]. Da die dynamische Streutheorie jedoch sehr kompliziert und unintuitiv ist, soll zunächst ein Einblick in die kinematische Streutheorie gewährleistet werden.

Kinematische Streutheorie

Aus der integralen Form der Schrödingergleichung (4.24) kann die Wellenfunktion der gestreuten Welle genähert werden zu

$$\psi_a(\vec{r}) = \frac{-mI_0}{2\pi\hbar^2} \int V(\vec{r}') \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \exp(i\vec{k}\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (4.29)$$

Die Amplitude der Streuung in eine bestimmte Richtung \vec{k}' ist dann

$$f(\vec{k}') = \frac{-mI_0}{2\pi\hbar^2} \int \exp\left\{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}\right\} V(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.30)$$

Aus dem Amplitudenquadrat $|f(\vec{k}')|^2$ kann dann die Intensität der in diese Richtung gestreuten Welle ermittelt werden. Die am Detektor wahrgenommene Intensität ist dann unter Berücksichtigung des Einfallswinkels $d\Phi_{\vec{k}'}$

$$R(\vec{k}') d\Phi_{\vec{k}'} = \frac{|f(\vec{k}')|^2 d\Phi_{\vec{k}'}}{I_0^2 S \sin \Phi_i}, \quad (4.31)$$

wobei S die vom Elektronenstrahl bestrahlte Fläche und Φ_i dessen Einfallswinkel ist.

Betrachtet man die Oberfläche als eine aus identischen Atomen bestehende Ebene, so kann jedem Atom an der Stelle R_i das Potential $v(\vec{r})$ zugewiesen werden. $V(\vec{r})$ ist dann

$$V(\vec{r}) = \sum_i v(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (4.32)$$

und aus 4.30 wird dann

$$f(\vec{k}') = -\frac{mI_0}{2\pi\hbar^2} \sum_i \exp\left(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i\right) v(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (4.33)$$

$v(\vec{k} - \vec{k}')$ ist das Fourier-transformierte Abschirmpotential und gegeben durch:

$$v(\vec{k} - \vec{k}') = -\frac{Ze^2 a^2 / \epsilon_0}{a^2 |\vec{k} - \vec{k}'|^2 + 1}. \quad (4.34)$$

Aus den Gleichungen 4.31 und 4.33 folgt letztendlich für die Intensität am Detektor:

$$R(\vec{k}') = \left(\frac{mZe^2 a^2}{2\pi\hbar\epsilon_0}\right)^2 \sum_{ij} \exp\left\{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)\right\} \frac{\left(a^2 |\vec{k} - \vec{k}'|^2 + 1\right)^2}{S \sin \Phi_i}. \quad (4.35)$$

Eine total ungeordnete Oberfläche erzeugt somit ein diffuses Leuchten auf dem RHEED-Schirm. Interferenzen und Beugungsreflexe können nicht beobachtet werden, da jedes Oberflächenatom nur mit sich selbst korreliert und somit die Intensitäten lediglich aufsummiert werden. Im anderen Extremfall einer perfekten periodischen Oberfläche wird eine ebenso perfekt-periodische Anordnung von scharfen Beugungsreflexen auf dem RHEED-Schirm abgebildet. In der Praxis wird eine Mischung zwischen diffusem Hintergrund und Beugungsreflexen beobachtet.

Dynamische Streutheorie

Ausgangspunkt ist auch hier die Schrödingergleichung 4.24 wobei das reduzierte Kristallpotential 4.32 durch eine Fourierreihe in Richtung \vec{r}_p parallel zur Oberfläche erweitert wird zu:

$$V(\vec{r}) = \sum_m V_m(z) \exp(i\vec{B}_m \cdot \vec{r}_p). \quad (4.36)$$

Der Index m steht hierbei für das m 'te Streueignis und \vec{B} ist der Vektor der reziproken Gitterstange. Für die Wellenfunktion folgt somit unter Verwendung der Bloch-Wellen-Konstruktion:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_m C_m(z) \exp\{i(\vec{K}_\alpha + \vec{B}_m) \cdot \vec{r}_p\}. \quad (4.37)$$

\vec{K}_α ist dabei die Komponente der einfallenden Welle parallel zur Oberfläche und C ist der Fourierkoeffizient wobei z in Richtung der Oberflächennormalen zeigt. Durch Substitution von 4.36 und 4.37 in 4.24 erhält man dann:

$$\frac{d^2}{dz^2} C_m(z) + \left(K^2 - \left(K_\alpha + \vec{B}_m \right)^2 \right) C_m(z) + \sum_n U_{m-n}(z) C_n(z) = 0 \quad (4.38)$$

Zur Lösung dieses Problems stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Herangezogen werden können die Transfermatrixmethode, die „embedded R-Matrixmethode“ sowie eine Integralmethode. Details zu diesen Rechnungen können in [122] nachgelesen und studiert werden und sollen hier nur genannt sein.

4.3. Rasterkraftmikroskopie

Eine der zentralen Charakterisierungsmethoden der vorliegenden Arbeit ist die Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM). Hiermit ist es möglich ein Abbild der Probenoberfläche zu erzeugen. Mit einer Auflösung (in der Höhe) von weit unterhalb einem nm können auch atomare Stufen abgebildet werden. Der Vorteil zu anderen oberflächen-abbildenden Methoden wie z.B. Transmissionselektronenmikroskopie ist die einfache Durchführung der Messung. Es ist weder eine aufwendige Probenpräparation noch ein Vakuum notwendig. Die Grundlage dieses Verfahrens ist das Verbiegen eines sehr dünnen Balkens (meist Silizium) durch die Wechselwirkung zwischen der an seinem Ende senkrecht

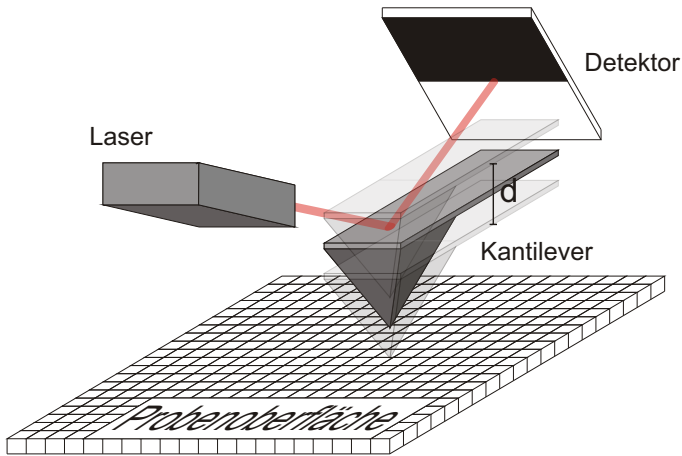


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung des AFM-Messprinzips.

in Richtung Probenoberfläche angebrachten feinen Spitze und der Probenoberfläche. Dieser Balken samt Spitze wird als Cantilever bezeichnet. Der Krümmungsradius der Spitze bestimmt dabei die laterale Auflösung welche im Allgemeinen zwischen 0,1 nm und 10 nm liegt. Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche wird der Cantilever verbogen, sodass ein auf seinen „Rücken“ gerichteter Laserstrahl abgelenkt wird. Von einem Detektor wird diese Ablenkung gemessen und eine oberflächenspezifische Information herausgerechnet. Dieses Grundprinzip ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Es wurden drei verschiedene Operationsmodi entwickelt: der Kontaktmodus, der intermittierende Modus und der nicht-Kontaktmodus. Bei dem Kontaktmodus kann des Weiteren zwischen dem Modus konstanter Höhe (engl.: constant height mode) und dem Modus konstanter Kraft (engl. constant force mode) unterschieden werden. Im Falle des Modus konstanter Kraft wird der Cantilever so über der Probe platziert, dass er sich möglichst weit in beide Richtungen (d.h. zur Probe hin und von ihr weg) verbiegen kann. Beim Rastern wird diese Verbiegung dann am Detektor gemessen und ausgelesen. Vorteil dieser Methode ist die sehr hohe Messgeschwindigkeit. Nachteilig wirkt sich allerdings die relativ große Belastung der Oberfläche und des Cantilevers aus. Im Modus konstanter Höhe wird die auf den Cantilever wirkende Kraft durch die Regelung des Abstandes zur Oberfläche durch Piezostellmotoren konstant gehalten. Die Information der wirkenden Kraft wird auch hier aus der Verbiegung des Cantilevers und der damit verbundenen

Auslenkung des Lasers gewonnen.

Bei dem intermittierenden Modus (engl.: intermittent mode, tapping mode) wird der Cantilever durch ein Piezoelement in eine Schwingung einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz versetzt. Durch Wechselwirkung mit der Oberfläche ändert sich diese, wodurch ebenfalls eine Änderung der Amplitude induziert wird. Ein Regelkreis versucht nun diese Amplitude durch Absenken oder Anheben des Cantilevers aufrecht zu erhalten. Wie weit der Cantilever bewegt werden muss, gibt dann den Höhenunterschied auf der Probenoberfläche.

Das gleiche Prinzip wird im nicht-Kontaktmodus verwendet. Allerdings wird hier das Schwingungssignal des Cantilevers mit einer Phasenverschiebung von 90° an das anregende Piezoelement zurückgekoppelt. Somit entsteht ein geschlossener Schwingkreis. Wiederum ändert sich durch Annäherung oder Entfernung von der Oberfläche die Resonanzfrequenz. Im Gegensatz zum intermittierenden Modus ist das Maß für die Höhe hier aber die Frequenzverschiebung oder bei festgehaltener Frequenz die Phasenverschiebung.

Das in dieser Arbeit verwendete AFM stammt von der Firma DME Nanotechnology GmbH und arbeitet im nicht-Kontaktmodus.

Bei der Auswertung der AFM-Mikrobilder wird in der vorliegenden Arbeit oft das „open source“ Programm Gwyddion verwendet. Mit Hilfe dieses Programms wird die Anzahl der Pixel ermittelt, die einen Helligkeitswert größer als z besitzen. z ist dabei frei einstellbar und entspricht dann einem Referenz- oder Schwellenwert. Somit ist es möglich Statistiken über die Anzahl, Höhe, Durchmesser, Oberflächenanteil u.a. zu erstellen. An einigen Stellen in dieser Arbeit werden Angaben über die Winkel an den Rändern von erhabenen Strukturen gemacht. Diese Angaben beruhen auf der Messung des Höhenprofils wobei gilt: $\tan \alpha = \frac{\text{Höhe}}{\text{Länge}}$. Bei der Angabe dieser Winkel wird ein Fehler von 2° angenommen. Dieser setzt sich zum einen aus systematischen Fehler (nicht senkrecht zur Kante gemessen) sowie aus der nicht bekannten, momentanen Form des Cantilevers. Das Höhenprofil ist in jedem Fall eine Faltung aus dem tatsächlichen Profil und der Beschaffenheit der AFM-Spitze.

4.4. Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde genutzt, wenn größere Flächen charakterisiert werden sollten. Auf diese Weise konnten Informationen über makroskopische Defekte sowie die Verteilung und die Dichte von metallischen Tröpfchen auf der Oberfläche bestimmt werden. Bei hinreichend dicken Schichten kann das REM herangezogen werden, um mit Hilfe von Querschnittaufnahmen die Schicht-

dicken zu bestimmen bzw. zu kontrollieren.

Durch Abrastern der Oberfläche mit einem Elektronenstrahl finden eine Reihe von Prozessen am Ort des Elektronenstrahls statt. Es werden Sekundär- und Augerelektronen erzeugt, die Elektronen des Strahls werden gebeugt oder zurück gestreut, es kommt zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung sowie Röntgenbremsstrahlung und schließlich kann Kathodolumineszenz entstehen. Zur Untersuchung der Topografie werden die Sekundärelektronen genutzt, da diese nur aus den obersten Lagen der zu untersuchenden Schicht stammen. Je nach Detektionszeitpunkt wird das am Detektor ankommende Signal einem Punkt auf der Oberfläche zugeordnet.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein REM Modell JSM5600 der Firma Jeol genutzt.

4.5. Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

Neben der Rasterkraftmikroskopie bildet die hochauflösende Röntgendiffraktometrie (engl.: high resolution X-ray diffraction, HR-XRD) die wichtigste Methode zur Charakterisierung der gewachsenen Proben. HR-XRD ist ein extrem vielseitiges Werkzeug zur Untersuchung kristalliner Strukturen. Eine hervorragende und sehr umfassende Arbeit findet man bei P. Kidd [123]. Eine genaue Beschreibung aller möglichen Messverfahren und Prinzipien kann in diesem Buch gefunden werden. An dieser Stelle sollen lediglich drei Scan-Methoden erläutert werden, die in dieser Arbeit vorrangig Anwendung fanden.

Um Informationen über die c -Gitterkonstante zu gewinnen, wird in der Regel zunächst ein $2\Theta - \omega$ -Scan um die (0002), (0004) und (0006) Reflexe durchgeführt. Hierbei wird die Probe um den Winkel ω und der Detektor um den Winkel 2Θ rotiert. Ist dabei ω gleich Θ , so spricht man auch von symmetrischen Scans. Auf diese Weise werden die Netzebenen parallel zur Oberfläche vermessen. Aus der Winkelposition des Intensitätsmaximums kann nun die c -Gitterkonstante bestimmt werden. Außerdem gibt die Halbwertsbreite des Reflexes Aufschluss über die Dicke der gewachsenen Schicht. Sind zusätzlich Schichtdickenoszillationen zu erkennen, kann die Schichtdicke sehr genau gemessen werden. Ein solcher Scan ist in Abbildung 4.8(a) dargestellt. Anhand der Halbwertsbreite und der sehr gut ausgeprägten Schichtdickenoszillationen lässt sich die Schichtdicke dieser GaInN-Probe zu 51 nm bestimmen.

Möchte man Informationen über die Verspannung erhalten oder im Falle von ternären Verbindungen die Komposition, so werden zusätzlich Informationen über

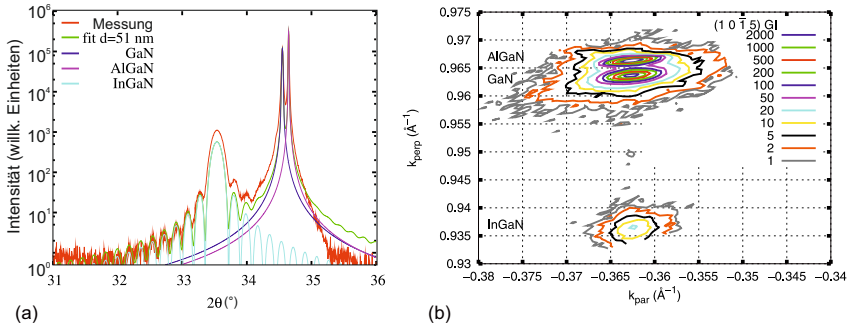


Abbildung 4.8.: (a) zeigt einen (0002) - $2\theta - \omega$ -Scan an einer mittels MBE gewachsenen GaInN-Schicht, welche auf einer AlGaIn/GaN/ Al_2O_3 Schichtstruktur gewachsen wurde. (b) zeigt eine RSM um den $(10\bar{1}5)$ -Reflex derselben Probe.

die a-Gitterkonstante benötigt. Um diese zu erhalten, müssen Kristallrichtungen untersucht werden, die eine parallele Komponente zur c-Achse besitzen. Dabei hat sich die $(10\bar{1}5)$ Richtung bewährt. Eine sehr praktische Methode diese Reflexe zu untersuchen, ist die Anfertigung einer Gitterkarte des reziproken Raumes (engl.: reciprocal space map, RSM) um diesen Reflex. Hierbei wird der reziproke Raum um den Reflex abgerastert, indem in kontinuierlichen ω -Schritten $2\theta - \omega$ -Scans durchgeführt werden. Durch Umrechnung der Winkel in die entsprechenden Koordinaten des reziproken Raumes, aus denen wiederum die Gitterkonstanten berechnet werden können, ergibt sich ein Flächendiagramm aus dem direkt die Gitterkonstante sowie auch die Verspannung abgelesen werden kann. Eine solche RSM ist in Abbildung 4.8(b) zu sehen. Sämtliche Reflexe liegen auf einer senkrechten Linie und weisen somit die gleiche a-Gitterkonstante auf. Die 51 nm dicke GaInN-Schicht ist also pseudomorph, d.h. vollständig verspannt aufgewachsen.

Aufschlüsse über die kristalline Qualität können mit Hilfe sogenannter Rocking-Kurven erhalten werden. Dabei handelt es sich um ω -Scans bei denen mit offenem Detektor gescannt wird, wodurch erreicht wird, dass Photonen aus einem großen Winkelbereich detektiert werden. Anhand der Halbwertsbreiten um bestimmte Reflexe lassen sich dann Aussagen über die Verkipfung bzw. über die Verdrehung der Kristallite treffen. Informationen über die Verkipfung kann man aus dem (0002) -Reflex gewinnen, da dieser die Homogenität der Netzebenenabstände in c-Richtung wiedergibt. Sind einzelne Kristallite verkippt, kommt es zu Änderungen des Gangunterschiedes und somit zur Änderung des detektierten Winkels. Untersucht man den $(10\bar{1}0)$ -Reflex können Informationen bzgl. der Verdrehung

der Kristallite erhalten werden. Allerdings sorgen bei diesem Reflex auch Verkipungen für eine Verbreiterung des Signals.

Zur Charakterisierung der gewachsenen Proben standen im Rahmen dieser Arbeit ein Seifert 3000 PTS und ein Panalytical X'Pert PRO System zur Verfügung. Beide Anlagen nutzen die Cu $K\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm.

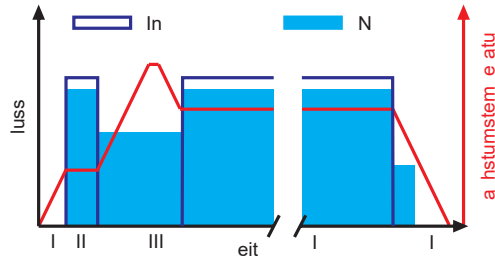
5. InN-Wachstum mit unterschiedlichen Methoden

In diesem Kapitel soll evaluiert werden, welcher Wachstumsmodus mit dem verfügbaren Equipment am besten für das InN-Wachstum geeignet ist. Hierzu werden Proben verglichen, die konventionell, mit der MME-Methode sowie in einem Modus gewachsen wurden, bei dem sowohl der Stickstofffluss als auch der Indiumfluss gepulst wurden. Um der Akkumulation von metallischem Indium vorzubeugen, wurde bei dem letzteren Modus, im Unterschied zum ALD-Verfahren, pro Indiumpuls weniger als eine Monolage In angeboten. Um die Anfänge des Wachstums zu untersuchen, wurden jeweils nur wenige Nanometer abgeschieden. In allen drei Fällen betrug die Wachstumstemperatur 520°C . Als Substrate dienten MOVPE gewachsene GaN/Al₂O₃ Templates.

5.1. Konventionelles Wachstum

Das konventionelle Wachstum beruht auf kontinuierliche Flüsse der Quellmaterialien. Die Indium- und Plasmablende werden zu Beginn des Wachstums geöffnet und an dessen Ende wieder geschlossen. Die Prozeduren, welche vor dem eigentlichen Wachstum durchgeführt werden und im Wesentlichen der Reinigung des Substrates dienen, können im Anhang A nachgelesen werden. Für die im Folgenden untersuchten Probe wurden Parameter gewählt, die ein Wachstum im leicht metallreichen Regime gewährleisten. Nach einer Wachstumszeit von 18 Minuten wurde die Indiumblende geschlossen und der Stickstofffluss wieder gedrosselt. Erst ab einer Temperatur von 350°C wurde auch der Stickstofffluss unterbrochen. Diese Kühlphase unter Plasmabedingungen ist notwendig, um einen erhöhten Stickstoffpartialdruck über der Probe zu gewährleisten. Somit wird der Dissoziation des gewachsenen Indiumnitrids, welche bei den hohen Substrattemperaturen nicht zu vernachlässigen ist (siehe Kapitel 2.2.2), entgegengewirkt. Eine geringe Flussrate des Stickstoffs wird eingestellt um ein Plasmaätzen, wie es Yao et al. bei Wachstumsexperimenten von GaN beobachtet hat, zu vermeiden [124]. Der gesamte Prozess ist in dem Flussdiagramm in Abbildung 5.1 veranschaulicht.

Abbildung 5.1: Flussdiagramm für konventionelles Wachstum: (I) Heizen auf 350°C, (II) InN-Bedeckung, (III) kurzer Ausheizschritt und Kühlung auf Wachstumstemperatur unter N-Plasma, (IV) Wachstum der Hauptschicht, (V) Kühlen auf 350°C unter N-Plasma und (VI) Kühlen auf Transfertemperatur.



Die Charakterisierung der Oberfläche mit Hilfe von RHEED und AFM ergab die in Abbildung 5.2 dargestellten Resultate. Das dargestellte RHEED-Muster ist unmittelbar nach dem Ende von Prozessschritt V, also unterhalb einer Substrattemperatur von 350°C, aufgenommen wurden. Zwar sind noch linienförmige Reflexe in Abbildung 5.2 (a) zu sehen, einzelne Maxima entlang dieser Streaks deuten jedoch auf Inhomogenitäten in der Höhe hin (4.2). Dies wird durch die AFM Untersuchung (Abb.: 5.2 (b)) bestätigt. Es ist eine raue Oberfläche zu sehen, auf der sich zahlreiche punktförmige Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 4,0 nm abzeichnen. Der mittlere Durchmesser dieser Erhebungen, welche auch als Körner bezeichnet werden, ist (80 ± 10) nm. Vereinzelt heben sich sehr hohe Körner (≈ 10 nm) von der Umgebung ab. Da im indiumreichen Regime gewachsen wurde, ist es naheliegend, dass es sich bei diesen Erhebungen um metallisches Indium handelt. Bei der Charakterisierung mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopen steht oft die sogenannte rms (root mean square) Rauigkeit im Vordergrund. Diese gibt das quadratische Mittel der Höhenverteilung an. Der rms-Wert dieser Probe ist 1,68 nm. Das bedeutet, dass die Höhenunterschiede zwischen den einzelnen Körnern gering sind. Ähnliche Resultate erzielten auch Nörenberg et al. [125]. Als Ursache dieser als Quantenpunkte zu bezeichnenden Strukturen gaben sie das Stranski-Krastanov Wachstum an.

Die XRD-Analyse bestätigt das Vorhandensein von metallischem Indium. In einem $2\theta - \omega$ -Scan um den (0002)-GaN-Reflex (siehe Abbildung 5.3 (a)) ist ein sehr scharfer Peak bei 32,9° zu sehen. Mit den Gitterkonstanten für tetragonalem Indium ($a = 0,325$ nm und $c = 0,495$ nm) entspricht dieser Peak dem (101)-Reflex von metallischem Indium [126]. Eindeutig zu identifizieren ist außerdem der (0002)-InN-Reflex, welcher sich bei ca. 31,15° erhebt. Dieser Reflex weist eine deutlich höhere Halbwertsbreite auf, was vor allem an der geringen Schichtdicke liegt. Eine weitere Ursache für diese Verbreiterung können Relaxationseffekte sein. Bedingt durch die Relaxation kommt es innerhalb der Schicht zu Unterschieden in der c-

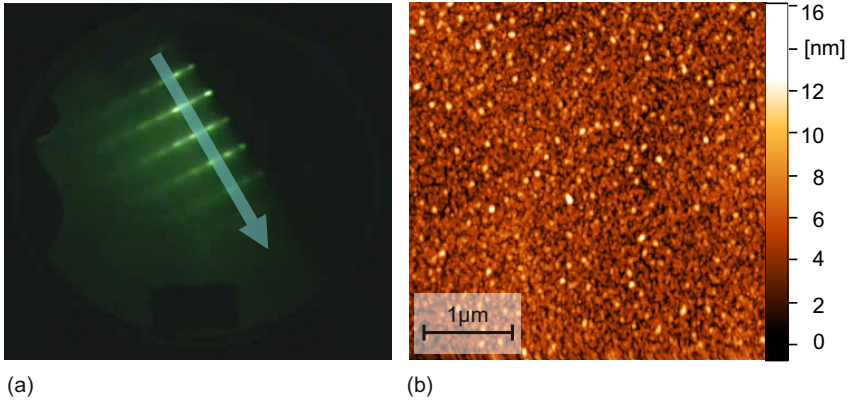


Abbildung 5.2.: RHEED-Pattern der $(10\bar{1}0)$ Richtung aufgenommen am Ende des Wachstums (a) sowie eine AFM-Aufnahme der entstandenen Oberfläche einer mit kontinuierlichen Flüssen gewachsenen InN Schicht.

Gitterkonstante und somit zu unterschiedlichen Winkeln des Reflexes. Der ω -Scan dieses Reflexes weist eine Halbwertsbreite von $350''$ auf.

Eine etwas quantitativere Auswertung der RHEED-Analyse zeigt das Diagramm in Abbildung 5.3(b). Zu sehen sind Linienprofile, die entlang des in Abbildung 5.2 angedeuteten Pfeils gemessen wurden. Um einen Einfluss der thermischen Ausdehnung zu vermeiden, wurde das RHEED-Muster des GaN-Templates am Ende der ersten Heizphase bei einer Temperatur von 350°C aufgenommen. Die Maxima dieser Linienprofile entsprechen dabei den Positionen der Linien des RHEED-Musters. Mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Tabelle 2.1) von GaN und InN kann nun aus der relativen Änderung des Abstandes auf die Relaxation geschlossen werden. Unter Ausnutzung des in Kapitel 4.2 beschriebenen Umstandes, dass der Abstand der Streaks proportional zum Kehrwert der a -Gitterkonstanten ist, lässt sich über eine simple Verhältnissgleichung auf die a -Gitterkonstante des gewachsenen InN schließen. Mit

$$a_{\text{InN}} + \Delta a_{\text{InN}} = \frac{a_{\text{GaN}} + \Delta a_{\text{GaN}}}{1/d_{\text{InN}}} 1/d_{\text{GaN}} \quad (5.1)$$

lässt sich die a -Gitterkonstante ermitteln. a_i ist hierbei die a -Gitterkonstante von InN bzw. GaN, Δa_i die entsprechenden Änderung auf Grund der thermischen Ausdehnung und d_i sind die anhand der Linienprofile ermittelten Abstände der Streaks. Verglichen mit den Literaturwerten und in Einbeziehung der thermischen

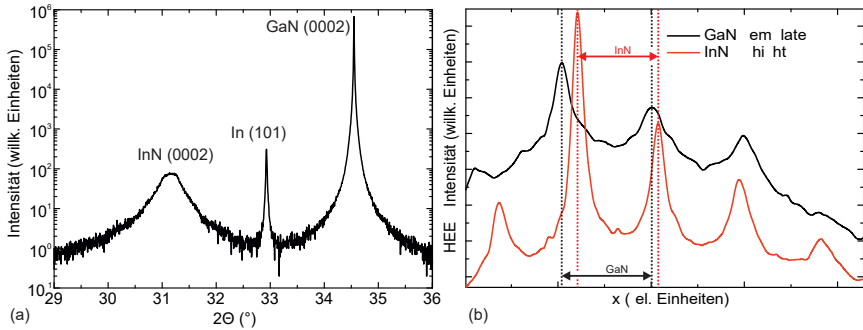


Abbildung 5.3.: (a) zeigt einen $2\theta - \omega$ -Scan um den (0002)-Reflex von Galliumnitrid. Zwei weitere Peaks sind zu sehen welche dem (0002)-InN-Reflex sowie dem (101)-In-Reflex zugewiesen werden können. In (b) sind Linienprofile zu sehen, die entlang des in 5.2 (a) ange deuteten Pfeils aufgenommen wurden. Schwarz entspricht hierbei dem Substrat und rot der gewachsenen Schicht

Ausdehnung (Tabelle 2.1), ergibt sich eine Relaxation von $(100,6 \pm 5,0) \%$. Somit ist die gewachsene Indiumnitridschicht (an der Oberfläche) vollständig relaxiert.

5.2. Metallfluss-moduliertes Wachstum

Der wesentliche Unterschied zum konventionellen Wachstum ist, wie der Name schon sagt, die Modulation des Indium-Flusses. Durch periodisches Öffnen und Schließen der In-Blende wird ein gepulster In-Fluss realisiert. Somit wird die Schicht in ständigem Wechsel zwischen indiumreichem und stickstoffreichem Regime gewachsen [115]. Im Experiment wurde die Blende alle 20 Sekunden

für 13 Sekunden geöffnet. 80 Perioden gewährleiten eine effektive Flussdauer des Indiums von 17 Minuten und 20 Sekunden. Das Zeitintervall von 13 s entspricht

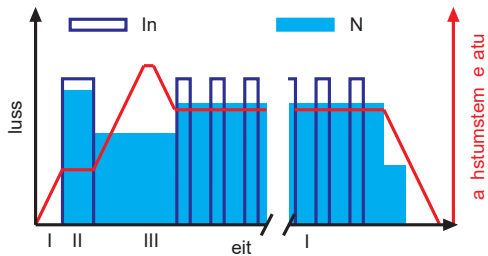


Abbildung 5.4.: Flussdiagramm für das Wachstum mit der MME-Methode. Der Stickstofffluss ist kontinuierlich während der In-Fluss gepulst.

dabei der Zeitspanne die notwendig ist um 35% einer Monolage In zu liefern. Abbildung 5.4 zeigt das entsprechende Flussdiagramm. Eine Unterteilung in verschiedene Prozessschritte kann analog zu dem Wachstumsdiagramm für das kontinuierliche Wachstum vorgenommen werden.

Das in Abbildung 5.5 (a) dargestellte RHEED-Bild zeigt das Ende des Wachstums. Verglichen mit dem konventionellen Wachstum sind zwar noch verschiedene Maxima entlang der Linien zu erkennen, diese sind jedoch weniger stark ausgeprägt. Ursache dafür ist eine homogenere Oberflächenmorphologie. Diese ist in Abbildung 5.5(b) durch eine AFM-Aufnahme dargestellt. Die Oberflächenmorphologie hat sich im Vergleich zum konventionellem Wachstum dahingehend geändert, dass nun weniger von Körnern sondern viel mehr von Säulen die Rede sein muss. Diese Säulen weisen eine hexagonale Form auf, deren Oberfläche sehr homogen ist. Dies erklärt die mittels RHEED gewonnenen Erkenntnisse. Der durchschnittliche Säulendurchmesser beträgt (120 ± 15) nm und ist somit größer als die Korngrößen der konventionell gewachsenen InN-Schicht. Interessanter ist jedoch die Verteilung der Säulenhöhen. Anhand des AFM-Bildes wurden Säulen zwischen 6 nm und 25 nm Höhe vermessen. Die Modulation des Indiumflusses fördert demnach das Wachstum in c-Richtung, was eine Erhöhung des Verhältnisses zwischen Höhe und Breite der Körner bewirkt. Dies überträgt sich auch auf die rms-Rauigkeit, welche mit einem Wert von 3,32 nm, verglichen mit dem konventionellem Wachstum, deutlich größer ist.

Ein weiterer Unterschied zum konventionellen Wachstum wird durch die XRD-Analyse sichtbar. Der $2\Theta - \omega$ -Scan, dargestellt in 5.6 zeigt keinen Reflex, welcher metallischem Indium entspricht. Lediglich der (0002)-InN und der (0002)-GaN-Reflex sind zu sehen. Auch wenn durch die längeren Nitridierzeiten der effektive Stickstofffluss größer war als bei dem konventionellen Wachstum, scheint der Stickstoffeinbau bei diesem Verfahren effizienter zu sein. Auffällig ist die große Halbwertsbreite des (0002)-InN-Reflexes. Als Ursache dafür kommen mehrere Möglichkeiten in Frage. Schon die großen Höhenunterschiede der einzelnen Säulen führen zu einer Verbreiterung. Zusätzlich können auch Relaxationseffekte sowie eine unregelmäßige Verkipfung der Säulen eine Verbreiterung herbeiführen. Eine leichte Asymmetrie an der linken Flanke des (0002)-InN-Reflexes deutet auf eine Überlagerung verschiedener Reflexe hin. Mit einer a-Gitterkonstante von 0,498 nm ist der (111)-Reflex von β -InN ein Kandidat eines solchen Maximums [127]. Eine solche Verbreiterung sollte in diesem Fall auch im $2\Theta - \omega$ -Scans um den (0004)-InN-Reflex zu identifizieren sein. Ein entsprechendes Diffraktogramm ist in der Einfügung in der Abbildung 5.6 dargestellt. Deutlich ist auch hier eine Schulter zu erkennen, was zu der Vermutung führt, dass es sich um zwei verschiedene Pha-

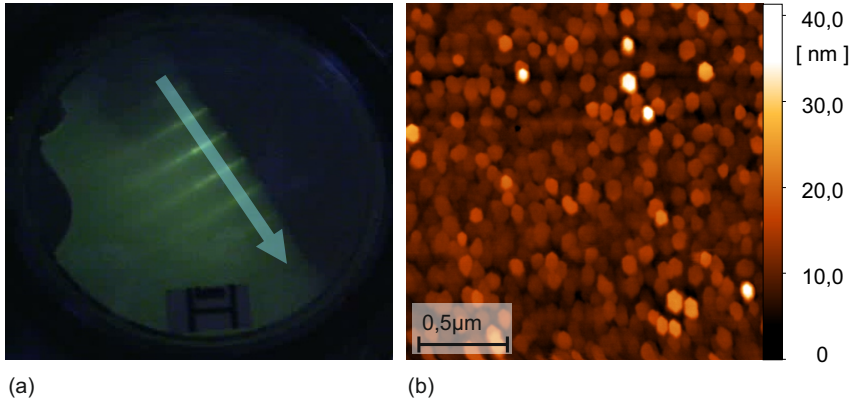


Abbildung 5.5.: RHEED-Muster der $(10\bar{1}0)$ -Richtung, aufgenommen am Ende des Wachstums (a) sowie eine AFM-Aufnahme der entstandenen Oberfläche einer mit Metallfluss-moduliertem Wachstum gewachsenen InN-Schicht.

sen handelt, eine kubische und eine hexagonale. Dennoch ist die Halbwertsbreite des ω -Scans des Hauptpeaks mit $325''$ geringer als beim konventionellem Wachstum.

Die quantitative Auswertung des RHEED-Musters, wie sie auch für das konventionelle Wachstum durchgeführt wurde, liefert nach Abbildung 5.6 einen Relaxationsgrad von $(100,2 \pm 5)\%$.

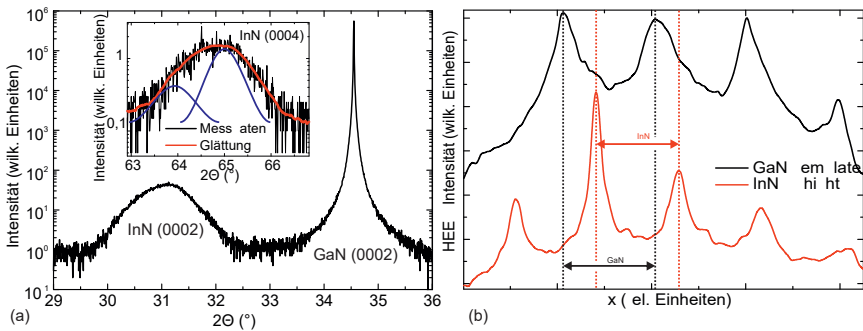


Abbildung 5.6.: (a) zeigt einen $2\theta - \omega$ -Scan um den (0002)-Reflex von Galliumnitrid. Zu sehen ist der (0002)-InN-Reflex sowie der (0002)-GaN-Reflex. In (b) sind Linienprofile zu sehen, die entlang des Pfeiles in 5.5 (a) aufgenommen wurden.

5.3. Doppelt-gepulstes Wachstum

Die Abbildung 5.7 zeigt das Flussdiagramm für den Doppelpuls-Wachstumsmodus. Wie dort ersichtlich ist, wird nicht nur der Indiumfluss

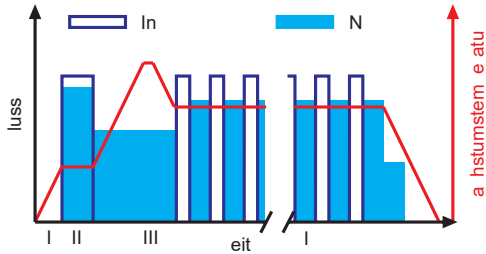


Abbildung 5.7.: Flussdiagramm für das doppelt-gepulste Wachstum. Indium und Stickstoff werden alternierend angeboten.

gepulst sondern auch der Stickstofffluss. Somit wird alternierend entweder Indium oder Stickstoff angeboten. Auch in diesem Fall beträgt die Länge des Indiumpulses 13s. Während dieser 13s bleibt die Stickstoffblende geschlossen und wird erst anschließend für 20s geöffnet. Ähnlich wie bei der MME Methode wird somit periodisch zwischen indiumreichem und stickstoffreichem

Wachstumsregime gewechselt.

Die Charakterisierung wurde mit den gleichen Methoden durchgeführt wie bei

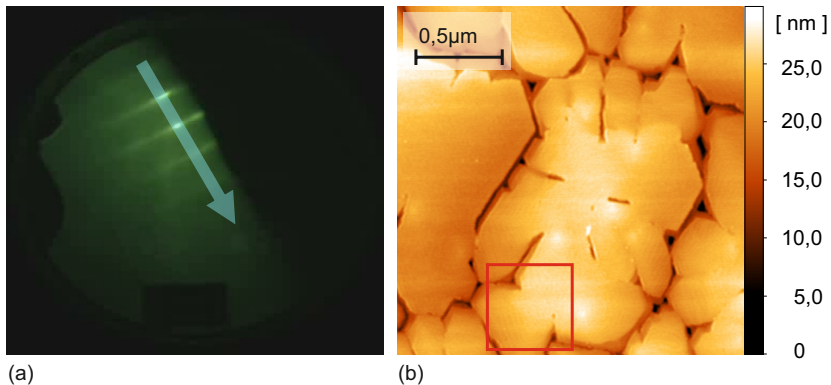


Abbildung 5.8.: (a) RHEED-Muster der $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Richtung, aufgenommen am Ende des Wachstums sowie (b) eine AFM-Aufnahme der entstandenen Oberfläche einer mit alternierenden Quellflüssen gewachsenen InN-Schicht. Das Quadrat lokalisiert die Fläche des in Abbildung 5.9 dargestellten AFM-Bildes.

den beiden Proben zuvor. Das in Abbildung 5.8 (a) dargestellte RHEED-Muster zeigt auch hier die Situation am Ende des Wachstums. Das Aufspalten der Linien wie es in den beiden anderen Wachstumsmodi zu sehen war, ist hier nicht mehr zu beobachten. Dies deutet auf eine homogene Oberfläche hin. Tatsächlich besteht die Oberfläche aus extrem großen Inseln. Eine AFM-Aufnahme dieser Probe ist in Abbildung 5.8 (b) dargestellt. Die mehrere Quadratmikrometer großen Inseln sind durch tiefe Gräben voneinander getrennt. An manchen Stellen schließen sich diese, so dass eine beginnende Koaleszenz zu sehen ist. Die Gräben befinden sich nicht nur zwischen den Inseln, auch innerhalb der zentralen Inseln sind Vertiefungen zu sehen. Weiterhin fällt auf, dass die Inselränder verschiedene Strukturen aufweisen. Deutlich ist an einigen Stellen ein 120° -Winkel zu erkennen, welcher auf die hexagonale Wurtzitstruktur zurückzuführen ist. Derartige Kanten weisen ein starkes Gefälle auf. Im Gegensatz dazu gestaltet sich der Inselrand an anderen Stellen als stufenweise abfallendes Gebiet. Ein $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahme der in Abbildung 5.8 (b) rot markierten Stelle (Abb.:

5.9) zeigt deutlich die einzelnen Stufen. Im Rahmen der Genauigkeit des AFM weisen die Stufen eine Höhe von rund 630 pm auf. Dies würde am ehesten biatomaren Stufen entsprechen. Die rms-Rauigkeit weist bei dieser Probe einen Wert von $3,43 \text{ nm}$ auf. Verglichen mit den anderen beiden Proben fällt dieser Wert größer aus. Dies liegt vor allem an den tiefen Gräben und dem großen Gefälle an diesen Gräben. Schränkt

man die Fläche auf eine Insel ein, so werden Werte unterhalb eines Nanometers erreicht. Wie schon beim konventionellen Wachstum ist im $2\theta - \omega$ -Scan der (101)-In-Reflex zu sehen. Das insgesamt angebotene Indium konnte also während der Nitridierphasen nicht in die InN-Schicht eingebaut werden. Ein einfaches Ätzexperiment, bei dem die Probe für 10 Minuten in HCL getaucht wurde, bewirkt das vollständige verschwinden des (101)-In-Reflexes. Das bedeutet, dass das gesamte metallische Indium als Tröpfchen auf der Oberfläche und nicht als Cluster innerhalb der Inseln deponiert war.

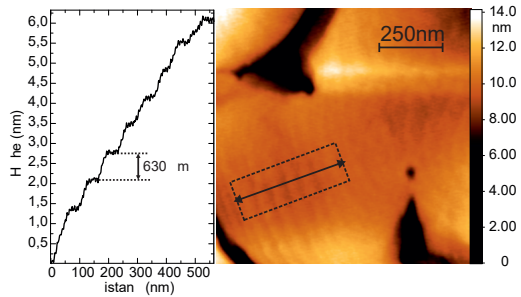


Abbildung 5.9.: (a) zeigt das stufenförmige Höhenprofil welches entlang des Pfeils der AFM-Aufnahme (b) erstellt wurde. Das gestrichelte Rechteck in (b) stellt die Fläche dar über die für das Profil gemittelt wurde.

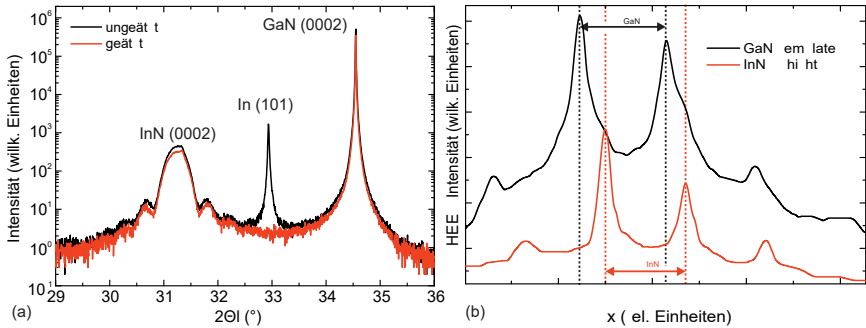


Abbildung 5.10.: (a) zeigt einen $2\theta - \omega$ -Scan um den (0002)-Reflex von Galliumnitrid. Zwei weitere Reflexe sind zu sehen, welche dem (0002)-InN-Reflex sowie dem (101)-In-Reflex zugewiesen werden können. Nach dem Ätzen in Salzsäure (rote Kurve) ist von dem metallischen Indium nichts mehr zu sehen. In (b) sind Linienprofile zu sehen, die entlang des Pfeiles in 5.8 (a) aufgenommen wurden.

Abbildung 5.10 zeigt die $2\theta - \omega$ -Scans vor und nach dem Ätzen in HCl.

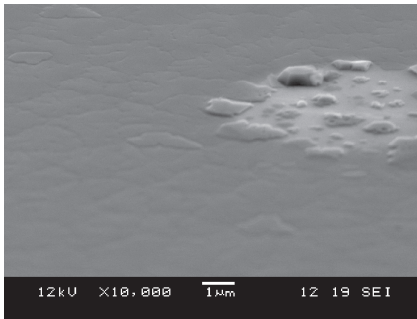


Abbildung 5.11.: SEM-Aufnahme der Oberfläche der mit dem Doppelpuls-Verfahren gewachsenen Probe unter einem Winkel von 20° [128].

Eine Spitze an der rechten Flanke des (0002)-InN-Reflexes ist auf teilweise nitridiertes Indium an den Tröpfchen zurückzuführen. Abbildung 5.11 zeigt eine SEM-Aufnahme eines Teils der Oberfläche, auf der ein Tröpfchen weggeätzt wurde. Dort sind deutlich erhabene Strukturen zu erkennen. Schichtdickenoszillationen um den InN-Reflex weisen darauf hin, dass nicht nur die Oberfläche sondern auch die Grenzfläche zwischen InN und GaN homogen ist. Anhand der Halbwertsbreite und der Lage der Oszillationen wurde die mittlere Schichtdicke der Inseln zu 24 nm bestimmt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Höenskala der AFM-

Aufnahme überein. Die Halbwertsbreite des ω -Scans dieses Reflexes ist mit einem Wert von 244° am geringsten von allen drei untersuchten Proben.

Die quantitative RHEED-Auswertung, welche anhand von Abbildung 5.10 durch-

geführt wurde, ergibt einen zu den anderen Proben vergleichbaren Relaxationsgrad von $97,1 \pm 5,0\%$.

5.4. Fazit

Vergleicht man die Ergebnisse des Wachstums von InN auf (0001)-GaN-Oberflächen mittels der drei verschiedenen Wachstumsmethoden werden große Unterschiede ersichtlich. Am Augenscheinlichsten sind die Unterschiede der Größen der entstehenden InN-Strukturen. Eine mögliche Erklärung der verschiedenen Resultate liefert die Betrachtung der Adatommobilität. Dies kann hier zunächst nur qualitativ erfolgen. Der Übergang von einer körnigen Struktur über Säulen mit hexagonaler Grundstruktur hin zu mehrere Mikrometer große Inseln ist auf die steigende Mobilität und somit größeren Diffusionslängen der Adatome zurückzuführen. Bei dem konventionellem Wachstum finden die Indiumatome recht schnell ein Stickstoffatom mit dem es sich dann zu „schwerfälligen“ Molekülen verbinden [108]. Die Diffusionslänge solcher Moleküle ist im Vergleich zu den freien Atomen gering. Durch das metallreiche Wachstum, während der Indimpulse beim Metallfluss-moduliertem Wachstum, bleibt diese Molekülbildung zunächst aus, sodass die Atome weitere Wege zurücklegen können. Dieser Umstand ist beim Doppelpuls-Verfahren verstärkt, sodass die Diffusionslängen noch größer sein können.

Zum Vergleich sind die Wachstumsparameter sowie einige gewonnene Daten in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Diese Daten zeigen, dass hinsichtlich der Größe der Strukturen sowie der kristallinen Qualität, gemessen an der Halbwertsbreite des (0002)- ω -Scans, die Methode des doppelt-gepulstem Wachstum am Vielversprechendsten ist. Nichtsdestotrotz ist die entsprechende Probe noch weit von einer Qualität entfernt, die für optoelektronische Bauelemente notwendig ist. So muss es gelingen die Tröpfchenbildung zu vermeiden und ein Fortschreiten der Koaleszenz zu etablieren. Im nächsten Kapitel sollen nun die kinetischen Prozesse, die zu der Ausbildung der Inseln führen, untersucht werden.

Wie anhand der Charakterisierung dieser Proben zu sehen ist, ist eine Angabe der rms-Rauigkeit bei diesen Strukturen nicht von Vorteil. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die Angabe dieser Werte verzichtet. Abschließend soll hier noch darauf hingewiesen werden, dass diese Ergebnisse nicht bedeuten, dass mit MME oder auch mit konventionellem Wachstum keine hochwertigeren Strukturen gewachsen werden können. In der Regel sind dafür aber mehrere hundert Nanometer bis hin zu einigen Mikrometern notwendig [129].

Tabelle 5.1.: Gesammelte Daten aus den Analysen der verschiedenen Wachstumsmodi.

Wachstumsmethode	Kontinuierlich	MME	Doppelt gepulst
Substrattemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	520	520	520
In Pulslänge (s)	–	13	13
In BEP (10^{-8} hpa)	9,0	9,0	9,0
Plasmaleistung (W)	325	325	325
Kammerdruck (10^{-6} hpa)	6,66	6,66	6,66
Relaxation (%)	$100,6 \pm 5,0$	$100,2 \pm 5,0$	$97,1 \pm 5,0$
FWHM (0002)- ω (")	350	325	244
Korn-/Inselgröße (nm)	80(10)	120(15)	1814(310)
rms Rauigkeit (nm)	1,68	3,32	3,43
Metallisches In	ja	nein	ja

Dies ist jedoch unzweckmäßig, will man Quantenfilm- oder Übergitterstrukturen realisieren.

6. InN-Wachstum mittels doppelt gepulster MBE

Wie sich gezeigt hat, ist das Doppelpuls-Verfahren sehr vielversprechend für das Wachstum von InN. In diesem Kapitel soll geklärt werden, wie es zu der Entstehung der Inselstrukturen kommt. Dabei wird vor allem der Einfluss der Wachstumsparameter wie Wachstumstemperatur, Anzahl der Perioden und das V/III-Verhältnis untersucht. Des Weiteren wird das Einwirken verschiedener Substrate auf das Wachstum der Inseln analysiert. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Modell entwickelt, welches anschließend vorgestellt wird. Abschließend wird eine Computersimulation des Wachstums auf Basis einer Monte-Carlo-Simulation präsentiert.

6.1. Einfluss der Wachstumsparameter

6.1.1. Anzahl der Perioden

Die Evolution der Inseln von der Nukleation bis hin zu den Ausmaßen, wie sie im vorigen Kapitel beschrieben sind, wird im Folgenden an Probenserie **A** untersucht. Sukzessive wurde bei dieser Serie die Anzahl der Perioden, d.h. das Angebot von Indium und Stickstoff erhöht. Die Probenserie besteht aus sechs Proben, welche innerhalb von 10, 20, 40, 60, 80 und 100 Perioden gezüchtet wurden. Die entsprechenden Wachstumsparameter können aus Tabelle 6.1 entnommen werden.

Während der Abkühlphasen, nach den eigentlichen Wachstumsexperimenten, wurden bei jeder Probe Aufnahmen der RHEED Muster der azimutalen $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Richtung aufgenommen. Diese Aufnahmen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Drei wesentliche Trends sind zu erkennen:

- Aus einem anfänglich punktförmigen RHEED-Muster entwickeln sich mit zunehmender Anzahl der Perioden scharfe Linien.
- Schwächer in der Intensität, aber dennoch deutlich zu erkennen, sind Beugungsreflexe die dem GaN-Template zugewiesen werden können (schwarze

Pfeile in Abbildung 6.1). Diese werden schwächer, je größer die Anzahl der Perioden ist.

- Neben der 1×1 -Rekonstruktion erscheint ab einer Periodenzahl von 60 auch die 2×2 -Rekonstruktion. Die Intensität dieser Rekonstruktion nimmt dann mit steigender Periodenzahl zu.

Alle drei Beobachtungen beruhen auf dem Umstand, dass mit zunehmender Anzahl der Perioden die Größe der Inseln zunimmt und folglich die für den Elektro-

Tabelle 6.1.: Wachstumsparameter der Probenserie **A**.

Substrattemperatur	500°C
In BEP	$3,7 \cdot 10^{-8}$ hpa
Plasmaleistung	330 W
Kammerdruck	$5,3 \cdot 10^{-6}$ hpa
In Puls	10 s
Nitridierzeit	15 s

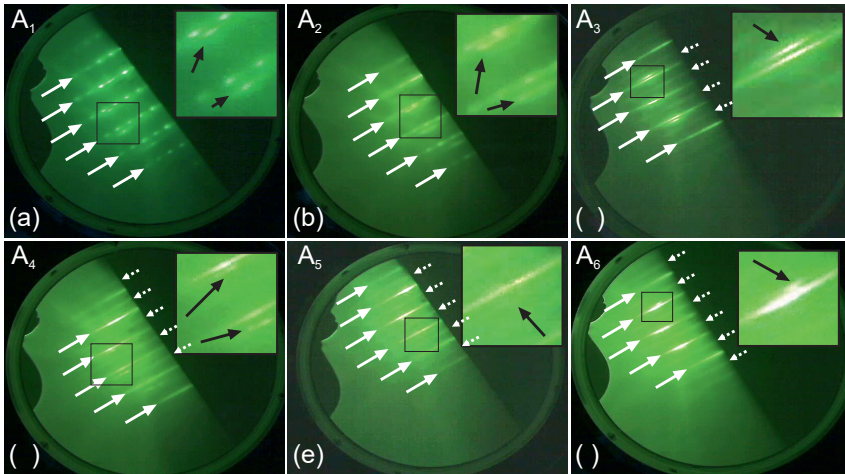


Abbildung 6.1.: Am Ende des Wachstums aufgenommene Bilder der RHEED-Muster der Proben A_1 - A_6 . Die Bildeinfügungen zeigen Vergrößerungen der schwarz umrandeten Abschnitte um die GaN-Reflexe deutlicher zu machen. Diese sind mit schwarzen Pfeilen markiert. Weiße Pfeile deuten auf die InN-Reflexe und gestrichelte weiße Pfeile weisen auf die Reflexe höherer Ordnung. SS (engl. specular spot) markiert die Reflexe nullter Ordnung.

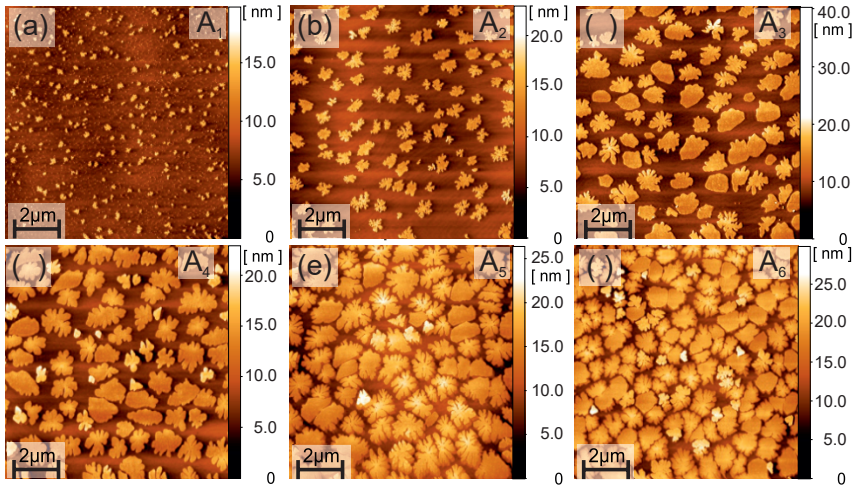


Abbildung 6.2.: $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen der Proben aus Probenserie A.

nenstrahl erreichbare GaN-Oberfläche abnimmt. Die Transformation von einem punktförmigen RHEED-Muster zu einem aus scharfen Linien bestehendem, spiegelt eine ebene Höhenverteilung der Inseln wider. Zusätzlich weist das Erscheinen der 2×2 -Rekonstruktion auf sehr glatte Oberflächen der einzelnen Inseln hin [130]. Schon bei Probe A₁ ergibt sich nach Analyse des Abstandes der einzelnen Linien ein Relaxationsgrad von 100%. Alle übrigen Proben sind ebenfalls voll relaxiert.

Abbildung 6.2 zeigt $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen der einzelnen Proben. Deckungsgleich mit den RHEED-Beobachtungen ist zunächst rein qualitativ zu sehen, dass der Flächenanteil der Indiumnitridinseln mit zunehmender Periodenzahl ansteigt. Erstaunlicherweise trifft das nicht auf die Höhe der Inseln zu. Hier stellt sich eine obere Grenze bei $(10 \pm 1) \text{ nm}$ ein. Zu sehen ist das in Abbildung 6.3. Dargestellt sind Höhenprofile, welche anhand der AFM Aufnahmen erstellt wurden. Diese Profile verlaufen dabei diagonal von links oben nach rechts unten (über das jeweilige Bild). Rot markiert sind die Abschnitte der Inseln welche eine Höhe von 75% der Maximalhöhe aufweisen.

Die dargestellten Linienprofile veranschaulichen wie der prozentuale Flächenanteil der Indiumnitridinseln ermittelt werden kann. Die gewonnenen Höhenprofile verlaufen jedoch nur entlang einer Dimension. Mit Hilfe von Gwyd-

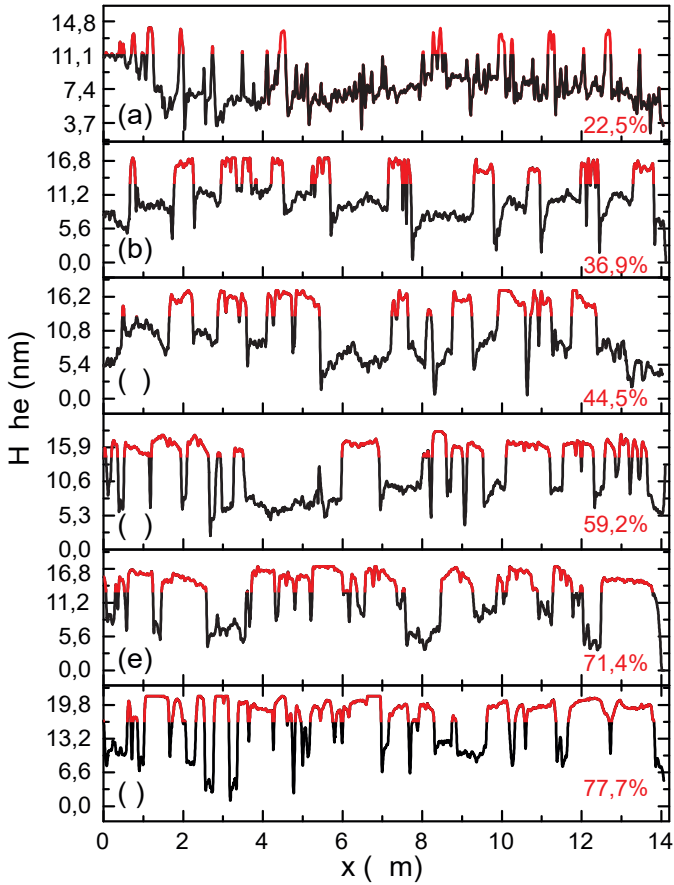


Abbildung 6.3.: AFM-Höhenprofile entlang der Diagonalen von links oben nach rechts unten der AFM-Aufnahmen der Probenserie A.

dion wurden die Flächenanteile nach dem gleichen Prinzip allerdings über die gesamte Fläche ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 gelistet und grafisch in Abbildung 6.4 dargestellt. Anhand der Grafik wird der zunächst lineare Anstieg des Flächenanteils ersichtlich. Ab einem kritischen InN-Flächenanteil, welcher zwischen 50% und 70% liegt, trägt das angebotene Indium nicht mehr vollständig zum InN-Wachstum bei. Zum einen liegt das an der geringer werdenden Fläche, aus der Material für das Wachstum an-

Tabelle 6.2.: Ergebnisse der AFM-Analyse der Probenserie A.

Ergebnisse der AFM Analyse			
Probe	A ₁	A ₂	A ₃
Anzahl der Perioden	10	20	40
InN Flächenanteil (%)	9,78	18,73	40,2
Mittl. Inselhöhe (nm)	8,3±3	10,0±1,5	9,6±1,2
Mittl. Inselradius (nm)	78±18	238±29	370±43
Mittl. Inselfläche (μm ²)	0,019±0,009	0,178±0,043	0,430±0,100
Mittl. Inselvolumen (μm ³)	1,57(73) · 10 ⁻⁴	1,78(51) · 10 ⁻³	4,1(1,1) · 10 ⁻³
Probe	A ₄	A ₅	A ₆
Anzahl der Perioden	60	80	100
InN Flächenanteil (%)	51,71	71,94	77,07
Mittl. Inselhöhe (nm)	9,9±8	10,2±3	12,6±1
Mittl. Inselradius (nm)	428±59	468±32	515±88
Mittl. Inselfläche (μm ²)	0,575±0,159	0,688±0,094	0,833±0,285
Mittl. Inselvolumen (μm ³)	5,7(1,6) · 10 ⁻³	7,03(98) · 10 ⁻³	1,05(36) · 10 ⁻²

gesammelt werden kann. Zu beobachten ist außerdem, dass mit Beginn der Sättigung In-Tröpfchen auf der Oberfläche entstehen. REM-Aufnahmen, wie sie in Abbildung 6.4 (b) und (c) dargestellt sind, zeigen deutliche Tröpfchen

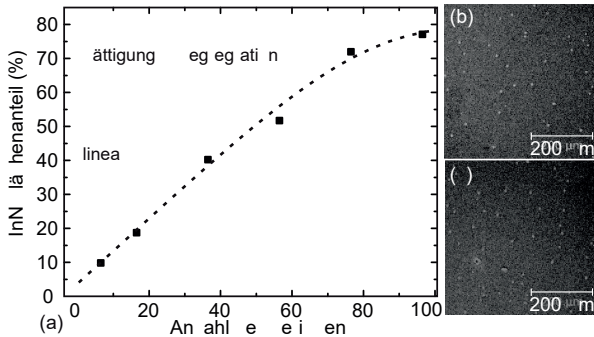


Abbildung 6.4.: In (a) ist der InN-Flächenanteil in Abhängigkeit von der Periodenzahl aufgetragen. (b) und (c) zeigen REM-Aufnahmen der Oberflächen der Proben A₅ und A₆.

Unter der Annahme, die Inseln wären kreisförmig, kann ein mittlerer Inselradius abgeschätzt werden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Zusätzlich kann man dort auch die mittlere Höhe der Inseln entnehmen. Anhand dieser Daten lassen sich nun Wachstumsraten bestimmen. In dem Diagramm in Abbildung 6.5 (a) ist die mittlere Höhe der Inseln über der Anzahl der Perioden, in denen sie gewachsen wurden, aufgetragen. Im Allgemei-

nen werden solche Abhängigkeiten über der Zeit dargestellt, dies ist jedoch für das gepulste Wachstum irreführend. Für das Wachstum in die Höhe können anhand der Grafik drei vertikale Wachstumsraten bestimmt werden. Nach einem im Vergleich raschen Wachstum in die Höhe ($r_{v_1}=0,83\text{ nm/Periode}$) schließt sich ein nahezu konstantes Verhalten an. Die Wachstumsrate zwischen 20 und 80 Perioden beträgt lediglich $r_{v_2}=0,0095\text{ nm/Periode}$. Während dieser Wachstumsphase herrscht demnach ausschließlich laterales Wachstum vor. Jenseits von 80 Perioden steigt die Rate für das Höhenwachstum wieder zu $r_{v_3}=0,12\text{ nm/Periode}$ an. Das zu Beginn starke c-Achsen-orientierte Wachstum ändert sich demnach nach nur wenigen Perioden in ein laterales Wachstum. Dies deutet auf sich ändernde Wachstumsbedingungen hin. Mit zunehmender Größe der Inseln wird der Flächenanteil, von dem In-Atome für das laterale Wachstum gesammelt werden können, kleiner, sodass sich eine Sättigung einstellt. Sind die Inseln groß genug, sodass es zur Koaleszenz kommen kann, schließt sich wieder ein Wachstum in die Höhe an, da die Seitenfacetten schwieriger zu erreichen sind.

Aus den mittleren Inselradien und den mittleren Höhen wurden die entsprechenden Flächen und Volumina bestimmt und in Abbildung 6.5 (b) und (c) in Abhängigkeit von der Periodenzahl aufgetragen. Auch hier findet man, wie auch in Abbildung 6.4, ein sättigendes Verhalten.

Ein weiterer interessanter Punkt ist, dass zwischen den Indiumnitridinseln Stufenstrukturen zu sehen sind. Leider ist das Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops zu gering, um diese Stufen mit denen des unbewachsenen Templates zu vergleichen. Die Tatsache, dass Stufen zu sehen sind und die kritische Schichtdicke von InN auf GaN unterhalb einer Monolage liegt (siehe Abb.:2,8), lässt vermuten, dass zwischen den Inseln kein Indiumnitridwachstum

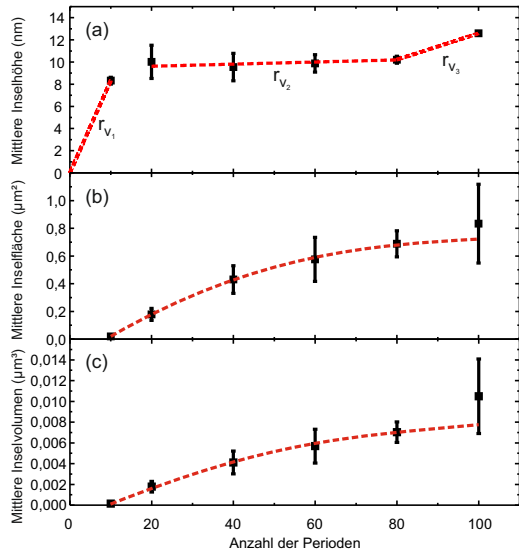


Abbildung 6.5.: In (a) ist die mittlere Höhe in Abhängigkeit von der Anzahl der Perioden dargestellt. (b) zeigt die Abhängigkeit der mittleren Inselflächen und (c) der mittleren Inselvolumina von der Periodenzahl.

stattfindet.

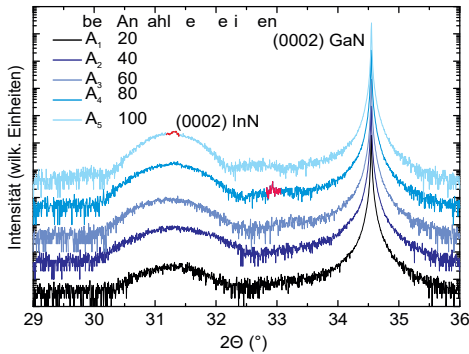


Abbildung 6.6.: $2\theta - \omega$ -Scans der Proben aus Probenserie **A**.

Während das Maximum bei $32,9^\circ$ zu metallischen In gehört, ist es bei $31,3^\circ$ ein Hinweis auf zumindest teilweise nitridierte Tröpfchen, da auf Grund der deutlich geringeren Halbwertsbreite dieses Maximums die Dicke dementsprechend größer sein muss. Warum bei der einen Probe die Tröpfchen zumindest teilweise nitriert sind und bei der anderen nicht, kann hier nicht vollständig geklärt werden. Eine mögliche und wohl die wahrscheinlichste Ursache ist, dass es bei den Kühlphasen zu leichten Druckunterschieden und damit zu verschiedenen Plasmaflüssen gekommen ist.

Um den Einfluss der Wachstumstemperatur auf das Inselwachstum zu studieren, wurde eine zweite Probenreihe (Probenreihe **B**) untersucht. Im folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse dieser Untersuchung vorgestellt.

6.1.2. Wachstumstemperatur

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben ist, hat die Temperatur der Substratoberfläche einen maßgeblichen Einfluss auf das Wachstum. Dieser Einfluss soll in diesem Abschnitt untersucht werden. Hierzu wurde die Probenreihe **B** mit den Proben B_{1-5} , welche unter den in Tabelle 6.3 notierten Bedingungen gewachsen wurden, analysiert.

Wie schon bei Probenreihe **A** sollen zunächst die Oberflächen anhand von RHEED-Schirm-Aufnahmen untersucht werden. Sämtliche Bilder wurden am En-

Vervollständigt wird das gewonnene Bild durch symmetrische $2\theta - \omega$ -Scans um den (0002)-GaN-Reflex. In Abbildung 6.6 sind diese Scans zur besseren Sichtbarkeit entlang der y-Achse verschoben dargestellt. Es sind deutlich zwei Peaks zu sehen welche dem (0002)-InN- und dem (0002)-GaN-Reflex zugewiesen werden können. Rot markiert sind Merkmale, welche aller Wahrscheinlichkeit nach den in den REM-Aufnahmen sichtbaren Tröpfchen an der Oberfläche zugeschrieben werden können.

Tabelle 6.3.: Wachstumsparameter für die Proben der Probenserie **B**.

Probe	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Wachstumstemperatur (°C)	460	470	480	490	500
Wachstumsparameter für sämtliche Proben					
In BEP	$3,7 \cdot 10^{-8}$ hpa				
Plasmaleistung	330 W				
Kammerdruck	$5,3 \cdot 10^{-6}$ hpa				
In Puls	10 s				
Nitridierzeit	15 s				
Periodenzahl	100				

de der Wachstumsexperimente nach einer Kühlphase auf 250°C aufgenommen. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die InN-Beugungsreflexe der Proben B₁ und B₂ zeigen deutlich ein gepunktetes Muster. Ebenso deutlich sind die zum GaN-Substrat korrespondierenden Reflexe zu erken-

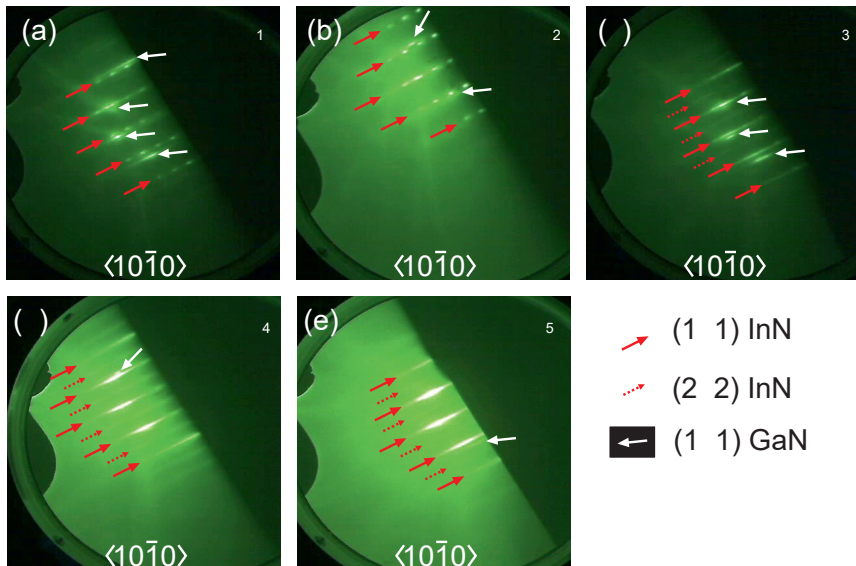


Abbildung 6.7.: Am Ende des Wachstums aufgenommene Bilder des RHEED-Schirms der Proben der Probenserie **B**.

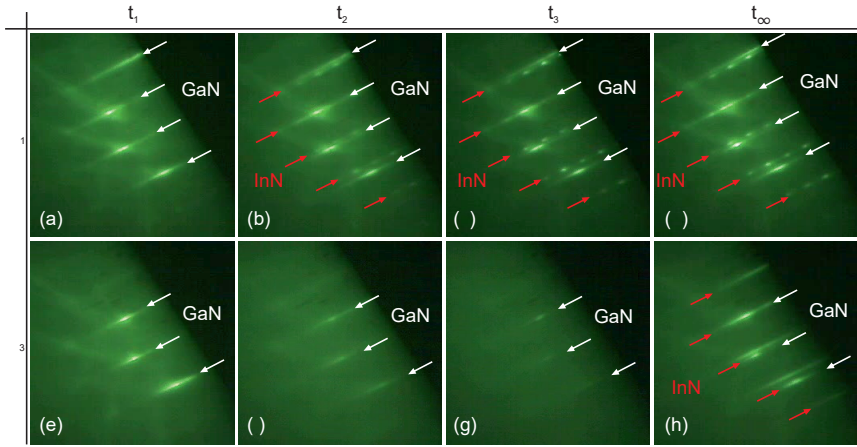


Abbildung 6.8.: RHEED-Aufnahmen aus den Wachstumsexperimenten der Proben B_1 und B_3 an vier verschiedenen Zeitpunkten. t_1 : unmittelbar vor der ersten Periode, t_2 am Anfang des Wachstums, t_3 während der letzten Periode und t_4 nach dem Abkühlen bei einer Substrattemperatur von ca. 250°C . Weiße Pfeile markieren die GaN-Reflexe und rote die von InN.

nen. Beide Beobachtungen weisen auf ein dreidimensionales Wachstum mit nicht vollständig bedeckter Oberfläche hin. Mit höheren Substrattemperaturen nimmt die Homogenität der Höhenverteilungen oder die von den InN-Inseln eingenommene Fläche deutlich zu, was an den linienartigen Beugungsreflexen zu erkennen ist. Letztere Vermutung wird bekräftigt, da die Substratreflexe bei den Proben B_4 und B_5 deutlich in den Hintergrund treten. Unterschiede zwischen den Proben ergeben sich auch, wenn der Verlauf der RHEED-Intensität während der Wachstumsexperimente betrachtet wird. Während die Intensität des Reflexes nullter Ordnung bei den Proben B_1 und B_2 fortwährend erhalten bleibt, wird diese bei den Proben B_3 , B_4 und B_5 während des Wachstums deutlich verringert. Erst während des Kühlvorgangs kehrt die Intensität zurück. Exemplarisch ist dies anhand von Aufnahmen des RHEED-Schirms bei den Proben B_1 und B_3 in Abbildung 6.8 dargestellt. Nahezu unverändert zeigen sich bei Probe B_1 die GaN-Reflexe. Lediglich die Hintergrundintensität nimmt während des InN-Wachstums ab. Die Abschwächung der Hintergrundintensität ist mit einem Aufräumen der Schicht zu erklären, da es einhergeht mit der Entstehung der 3D-InN-Reflexe. Eine drastische Abnahme der Intensität ist hingegen bei Probe B_3 zu erkennen. Zum Zeitpunkt t_3 sind die GaN-Reflexe kaum noch wahrzunehmen. Während des Wachstums er-

scheinen keine Anzeichen von kristallinem InN. Erst beim Abkühlen entstehen weitere Linien die den InN-Inseln zugeordnet werden können. Ein etwas qualitativeres Bild liefert die Abbildung 6.9. Diese Diagramme wurden erstellt, indem in jedem Einzelbild der Videoaufzeichnungen des RHEED-Schirms eine rechteckige Maske entlang und um den Reflex nullter Ordnung gelegt und die entsprechenden Grauwerte aufsummiert wurden. Abbildung 6.9 (a) zeigt den Intensitätsverlauf während des InN-Wachstums. Die mit t_1, t_2 und t_3 markierten Positionen entsprechen den im vorangegangenen Bild gewählten Zeitpunkten. Die Oszillationen der Intensität im linken Bild sind auf das Leuchten des Plasmas zurückzuführen. Eine Glättung der Daten und eine funktionelle Anpassung führen zu dem in Abbildung 6.9 (b) dargestellten Diagramm. Der Verlauf der Intensität von B_1 kann durch eine Exponentialfunktion erster Ordnung angepasst werden. Dies entspricht einer Dämpfung der Intensität durch Aufrauung der Oberfläche. Der entsprechende Abklingkoeffizient ist $\delta_{B_1} = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Abweichend davon kann der Verlauf der Intensität von B_3 nur durch eine Exponentialfunktion zweiten Grades angepasst werden. Der rapide Abfall der Intensität am Anfang der Messung ist möglicherweise der Formation einer metallischen Indiumschiicht auf der Oberfläche zuzuweisen. Der Abklingkoeffizient in diesem Bereich ist dementsprechend mit $\delta_{B_{2,1}} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ um mehr als eine Größenordnung größer. Der anschließende kontinuierliche Abfall der Intensität kann dann erneut mit der Inselbildung und der folglichen Aufrauung verbunden werden. Der Abklingkoeffizient beträgt $\delta_{B_{2,2}} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Analog zum vorangegangenen Kapitel wurden die Abstände der einzelnen Reflexe

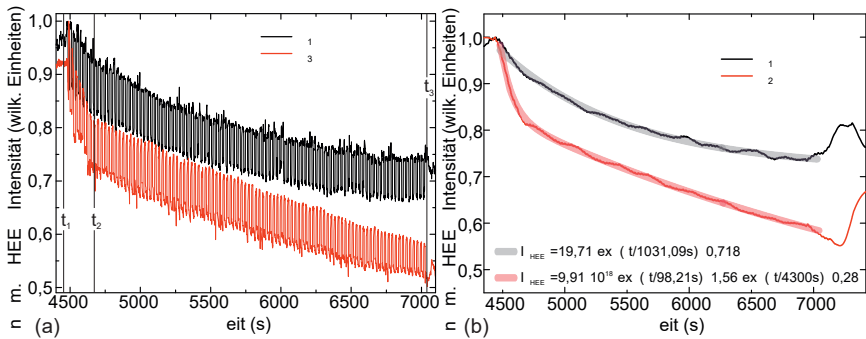


Abbildung 6.9.: Dargestellt sind die Intensitätsverläufe des (0,0)-Reflexes der Proben B_1 und B_3 . (a) zeigt die Originalmessung und (b) den geglätteten sowie mittels Exponentialfunktionen nachgestellten Verlauf der Intensität.

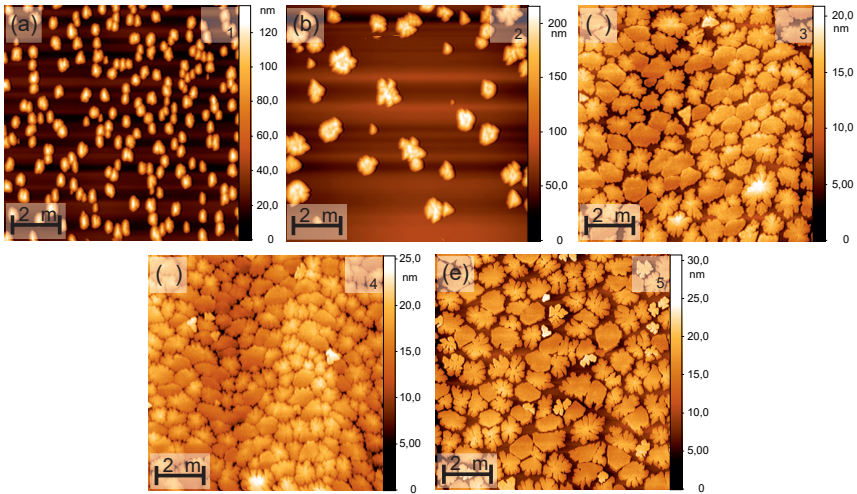


Abbildung 6.10.: $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ AFM Aufnahmen der Proben aus der Probenserie **B**.

zum (0,0)-Reflex analysiert und daraus die Relaxation bestimmt. Es ergab sich für sämtliche Proben vollständige Relaxation.

Deutlicher wird das Bild, wenn die Oberflächen mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops charakterisiert werden. Abbildung 6.10 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Auf der Oberfläche der Probe B_1 sind eine Vielzahl von Körnern zu sehen welche eine mittlere Fläche von ca. $0,17 \mu\text{m}^2$ aufweisen. Erhöhung der Substrattemperatur um 10 K resultiert in eine Oberflächenmorphologie die durch weit weniger dafür aber bedeutend höhere Inseln/Körnern charakterisiert ist. Dies ist zurückzuführen auf die erhöhten Diffusionslängen der Adatome. Da somit weitere Wege überwunden werden können, sammeln sich die Atome zu größeren Inseln an. Bei einer Substrattemperatur von 480°C ist eine drastische Änderung der Oberflächenmorphologie zu erkennen. Aufgrund einer Erhöhung der Inseldichte ist der InN-Oberflächenanteil von 20,12 % (B_2) auf 71,24 % (B_3) angestiegen. Der Anstieg des Flächenanteils ist verbunden mit einer drastischen Reduzierung der Inselhöhen. Das mittlere Verhältnis von Höhe zu Breite der Inseln verringert sich von 0,17 für Probe B_2 auf 0,0082 für Probe B_3 . Für diese drastische Änderung kann eine erhöhte Diffusionslänge allein nicht verantwortlich sein. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich mit steigender Temperatur aufgrund von Dekompositions- und Desorptionseffekten das V/III-Verhältnis ändert. Einen Weiteren Anstieg des

Tabelle 6.4.: Ergebnisse der AFM-Untersuchungen an Probenserie **B**. Die Auswertung erfolgte mit Gwyddion.

Probe	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
InN-Flächenanteil (%)	30,1	13,7	71,2	94,6	73,11
Inselhöhen (nm)	60,5	135,2	8,1	9,5	9,4
Inseldurchmesser (nm)	460	780	990	1000	900
Winkel an Inselrändern (°)	38±2	38±2	15±2	15±2	15±2

Oberflächenanteils ist mit 94,59 % bei Probe B₄ zu beobachten. Eine Verringerung dieses Anteils ist dann anschließend bei Probe B₅ (73,11 %) zu erkennen. Sämtliche ermittelte Werte können der Tabelle 6.4 entnommen werden. Auch die Winkel an den Inselrändern ändern sich zwischen Probe B₂ und B₃. Während sie für die Proben B₁ und B₂ im Mittel 38±2° betragen betragen sie für die Proben B₃₋₅ 15±2°.

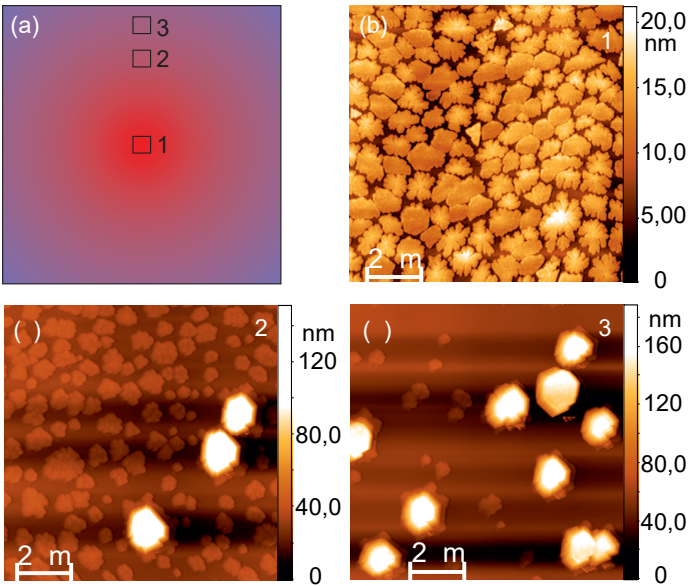


Abbildung 6.11.: (a) stellt den Verlauf der Oberflächentemperatur dar. Rot entspricht dabei der höheren Temperatur. Die mit den Nummern 1-3 versehenen Quadrate markieren die Stellen an denen die AFM-Aufnahmen, welche in (b), (c) und (d) gezeigt sind, aufgenommen wurden.

Widersprüchlich erscheinen zunächst die Ergebnisse der Probe B₃. Während die RHEED-Aufnahmen deutliche Substratreflexe aufweisen, zeigt das AFM-Bild eng aneinander liegende Inseln. Um Beugungsreflexe des Substrates erhalten zu können, müsste der Abstand zwischen den benachbarten Inseln einer Höhe von 10 nm mindestens 420 nm betragen. Der Abstand der in Abbildung 6.10 (c) zu sehenden Inseln ist jedoch geringer als 300 nm. Die in Abbildung 6.7 (c) sichtbaren Substratreflexe sind auf lokale Unterschiede in der Inseldichte zurückzuführen. Diese entstehen auf Grund eines Temperaturgefälles in Richtung vom Zentrum zum Rand der Probe. Da die Temperaturunterschiede zwischen Rand und Probenzentrum nicht mehr als 3 K sein dürften, ist eine Substrattemperatur von 480°C als kritisch anzusehen. In Abbildung 6.11 sind neben einer veranschaulichenden Skizze weitere AFM-Aufnahmen, welche am Rand der Probe B₃ aufgenommen wurden, dargestellt. Die Strukturen, die dort vorzufinden sind, ähneln denen, welche bei Probe B₂ zu beobachten waren.

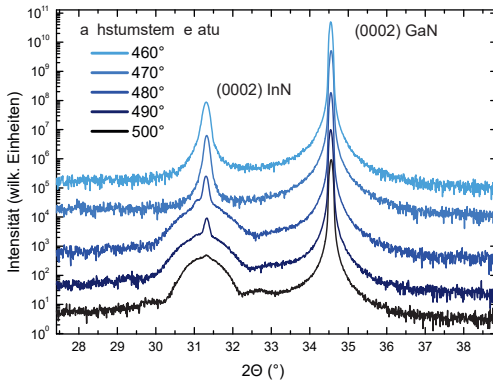


Abbildung 6.12: 2 θ - ω -Scans um die (0002)-Reflexe des GaN-Templates und der InN-Inseln der Probenreihe B.

damit eine qualitativ hochwertigere Kristallstruktur herausbildet. Die Ursache ist allerdings lediglich die Schichtdicke der einzelnen Strukturen. Während die Körner der Proben B₁ und B₂ eine Höhe von über 61 nm bzw. 130 nm aufweisen, sind die Inseln der Proben B_{3,4,5} lediglich etwa 10 nm hoch. Zu diesen Inseln korrespondieren die breiteren InN-Reflexe. Diese sind mit schärferen, aber zu höheren Temperaturen weniger intensiven Reflexen überlagert. Ursache dieser Reflexe sind nitridierte In-Tröpfchen, welche eine erheblich größere Höhe

Bestätigt werden die AFM-Untersuchungen durch die XRD-Analyse. An sämtlichen Proben der Serie wurden 2 θ - ω -Scans durchgeführt, welche in Abbildung 6.12 dargestellt sind. Neben den naturgemäß immer gleichbleibenden GaN-Reflexen sind bei ca. 31,2° die InN-Reflexe zu sehen, deren Formen und Gestalten sehr voneinander abweichen. Anhand des Erscheinungsbildes erwächst schnell die Vermutung, dass sich zu tieferen Temperaturen hin ein scharfer InN-Peak und

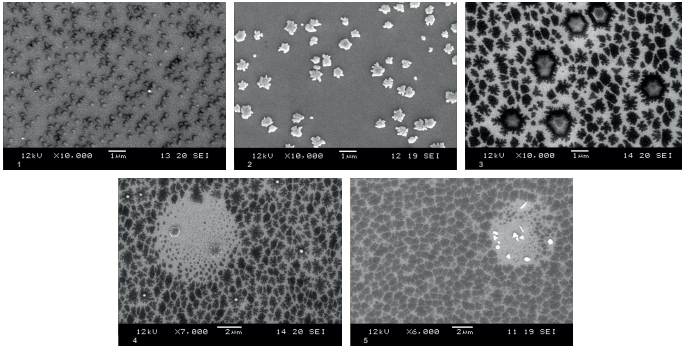


Abbildung 6.13.: REM Aufnahmen der Oberflächen der Proben B_{1–5} [128].

aufweisen, jedoch lateral sehr eingeschränkt sind. Belegt werden kann das durch REM-Aufnahmen, wie sie in Abbildung 6.13 dargestellt sind. Die reduzierte Intensität dieser Reflexe hat ihre Ursache in der Desorption. Aufgrund der höheren Desorptionsraten bei höheren Temperaturen verarmen auch die Tröpfchen während der Nitridierungsphasen und am Anfang der Kühlphase.

Ein wesentliches Ziel der Untersuchung des Wachstums bei verschiedenen Wachstumstemperaturen war es, etwas über die Diffusion der In-Atome in Erfahrung zu bringen. So ist es zum Beispiel weit verbreitet, anhand der Inseldichten eine Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion zu bestimmen [131, 132, 133, 134, 135]. Dies ist in dem Temperaturbereich der Probenreihe **B** nicht möglich, da nicht ausschließlich die Diffusion der Atome verantwortlich für die Ausbildung der Inseln sein kann. In einem solchen Fall würde die Inseldichte stetig abnehmen.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Indiumdiffusion auf (0001)-GaN-Oberflächen wurde eine weitere Serie gewachsen. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 340°C bis 465°C abgedeckt, wobei in einem Abstand von 25°C sechs Proben gewachsen wurden. Diese relativ niedrigen Temperaturen sind notwendig um Dekompositions- sowie Desorptionseffekte zu unterbinden. Abgesehen von der Wachstumstemperatur und der geringen Periodenzahl von zehn Perioden waren alle übrigen Parameter angeglichen an den Proben der Serie **B**.

Abbildung 6.14 zeigt $(4 \times 4) \mu\text{m}^2$ Aufnahmen der entstandenen Oberflächen. Sehr schön zu sehen ist die Abnahme der Inseldichte mit steigender Temperatur. Eine Auftragung dieser Dichte ρ_{In} über der Temperatur ergibt die in Abbildung 6.15 (a) dargestellte Abhängigkeit. Lediglich von der Probe welche bei 340°C gewach-

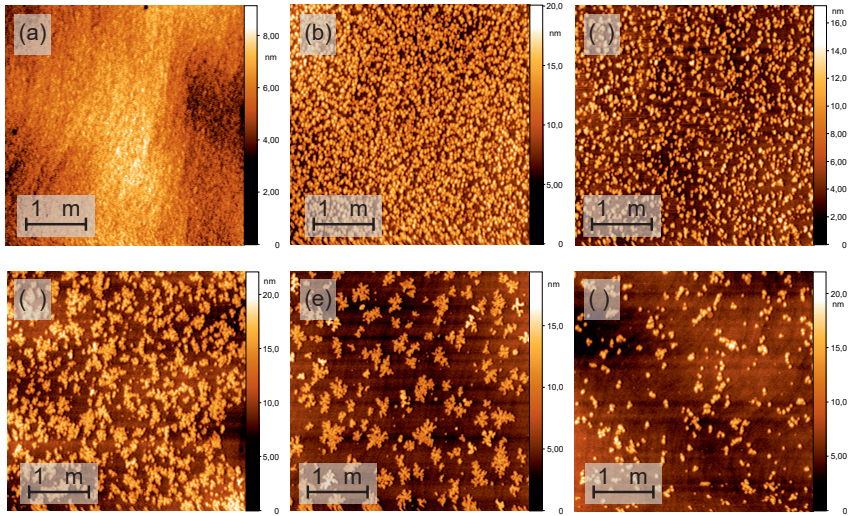


Abbildung 6.14.: AFM-Aufnahmen der temperaturabhängigen Probenreihe zu Bestimmung der Diffusionslängen von In-Atomen auf (0001) GaN-Oberflächen. Der Reihe nach von (a) nach (f) wurden die Proben bei den Temperaturen von 340°C, 365°C, 390°C, 415°C, 440°C und 465°C gewachsen.

sen wurde (Abb.: 6.14(a)) konnte keine Dichte bestimmt werden, da die Körner nicht voneinander getrennt werden konnten. Der Kehrwert der Inseldichte ergibt die Fläche, aus der die Atome diffundiert sein können, um selbige Inseln zu bilden. Beruhend auf dieser und der Annahme diese Fläche sei ein Kreis, ergeben sich daraus nach $d_{In} = \sqrt{\frac{1}{\rho_{In}\pi}}$ die in Abbildung 6.15 (b) dargestellten Diffusionslängen für Indiumatome auf (0001)-GaN Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur. In Abbildung 6.15 (c) ist ein Arrheniusgraph entsprechend dieser Ergebnisse zu sehen. Aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich für die Diffusion von Indiumatomen auf (0001)-GaN-Oberflächen eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0,61 \text{ eV}$.

Ein direkter Vergleich mit publizierten Werten aus der Literatur ist an dieser Stelle nicht möglich, da derartige Untersuchungen bisher nur an mittels MOVPE gewachsenen Strukturen erfolgt ist. Dennoch ist eine Zusammenfassung der gefundenen Werte in Tabelle 6.5 aufgelistet. Sämtliche experimentell ermittelten Werte wurden durch Auftragung der Inseldichten über der Temperatur gewonnen. Diese Aktivierungsenergien stellen somit eher eine Barriere für die Inselbildung als für

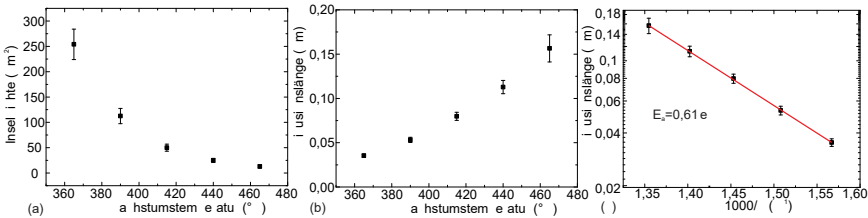


Abbildung 6.15.: (a) zeigt die Inseldichte in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. In (b) sind die aus den Inseldichten ermittelten Diffusionslängen über der Wachstumstemperatur aufgetragen und (c) zeigt einen entsprechenden Arrheniusgraphen dieser Abhängigkeit. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie für die Diffusion beträgt 0,61 eV.

die Diffusion dar. Eine Umrechnung der veröffentlichten Werte für die Inseldichten in Diffusionslängen, wie es auch bei den in dieser Arbeit ermittelten Werten durchgeführt wurde, führt zu den in der letzten Spalte der Tabelle 6.5 aufgelisteten Werten. Eine experimentelle Bestimmung der Diffusionsbarrieren der Stickstoffatome ist bisher noch nicht erfolgt. Allerdings konnten einige theoretisch ermittelte Werte in der Literatur gefunden werden. Diese sind in dem unteren Teil der Tabelle 6.5 aufgeführt.

Tabelle 6.5.: Einige Literaturwerte zu den Diffusionsbarrieren von In-Atomen auf (0001)-GaN-Oberflächen (oberer Teil) sowie theoretisch ermittelte Diffusionsbarrieren für Stickstoffatome unter verschiedenen Bedingungen.

Barriere	Methodik	Material	Referenz	neu berechnet
0,43 eV	MOVPE*	In/GaN	[134]	0,52 eV
0,61 eV	MBE**	In/GaN	diese Arbeit	0,61 eV
1,03 eV	MOVPE**	In/GaN	[133]	0,45 eV
1,20 eV	MOVPE*	In/GaN	[133]	0,59 eV
1,25 eV	MOVPE**	In/GaN	[135]	0,70 eV
2,37 eV	MOVPE*	In/GaN	[132]	1,19 eV
2,65 eV	MOVPE*	In/GaN	[135]	1,65 eV
4,20 eV	MOVPE*	In/GaN	[131]	2,11 eV
0,65 eV	DFT***	N/GaN (Bilayer)	[136]	
1,40 eV	DFT***	N/GaN (ideal)	[137]	
0,50 eV	DFT***	In/N/GaN	[138]	

* kontinuierlich gewachsen

** gepulst gewachsen

*** Dichtefunktionaltheorie

Die doch erheblichen Unterschiede zwischen diesen Werten können auf eine Vielzahl verschiedener Ursachen zurückgeführt werden. Sämtliche experimentell ermittelten Werte wurden anhand von Temperaturserien gewonnen. Ist die Temperatur zu hoch, spielen schnell Dekompositions- und Desorptionseffekte eine Rolle. In einigen Fällen konnten anhand der Inseldichten zwei Aktivierungsenergien ermittelt werden[133, 134]. Hierbei spielt außerdem die Präzision der Temperaturmessung im Reaktor eine wichtige Rolle, da Fehlmessungen einen gravierenden Einfluss auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie haben. Eine weitere Fehlerquelle ist die Beschaffenheit der zugrundeliegenden GaN-Schicht. Hier nimmt der Fehlschnittwinkel und somit die Terrassenlängen sowie die Versetzungsdichte Einfluss auf die Diffusionslängen. Die verwendeten Standard-Substrate haben einen Fehlschnittwinkel von etwa $0,3^\circ$. Dies entspricht Terrassenlängen von etwa 100 nm. Bereits bei einer Temperatur von 440°C ist die Diffusionslänge größer als die Terrassenlänge. Eine Beeinflussung der Diffusionslängen kann demnach nicht ausgeschlossen werden.


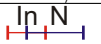
6.1.3. V/III Verhältnis

Bei der Beschreibung des Doppelpuls-Verfahrens in Kapitel 5.3 wurde darauf eingegangen, dass durch die alternierenden Quellflüsse ein ständiger Wechsel zwischen stickstoff- und metallreichem Wachstum stattfindet. Auf diese Weise können die Vorteile beider Wachstumsregime genutzt werden. Während das metallreiche Wachstum gute strukturelle Eigenschaften ermöglicht, resultiert das stickstoffreiche Wachstum in einem Aufrauen der wachsenden Schicht. Entgegengesetzt dazu birgt das Wachstum unter N-reichen Bedingungen Vorteile hinsichtlich der chemischen Eigenschaften, wie die Dichte von N-Vakanzen sowie die Vermeidung von Indiumtröpfchen [25, 118, 23, 139]. Zahlreiche Wachstumsexperimente wurden durchgeführt, um optimale Flusseinstellungen und Pulslängen zu finden. Dabei zeigte sich, dass bei dem Doppelpuls-Verfahren die Eigenschaften der Proben weniger sensibel auf Änderungen des V/III-Verhältnisses reagieren als bei einem konventionellen Wachstum. Aus diesem Grund sollen im folgenden lediglich Beispiele für extrem stickstoffreiches und extrem indiumreiches Wachstum sowie die als optimal gefundenen Parameter präsentiert werden. Hierzu werden die Proben C_{1A,B} (N-reich), C_{2A,B} (In-reich) und C_{3A,B} (optimal) vorgestellt. Als Vergleich dient die Probe A₆. Die Wachstumsparameter dieser Probenserie können der Tabelle 6.6 entnommen werden.

Stickstoffreiches Wachstum

Die in Abbildung 6.16 dargestellten AFM-Aufnahmen zeigen die resultierenden Oberflächen, wenn in einem extrem stickstoffreichen Regime gewachsen wird. Lediglich vereinzelte Inseln sind entstanden. Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Probenoberflächen weisen diese Inseln jedoch eine deutlich größere Höhe

Tabelle 6.6.: Wachstumsparameter für die Proben der Probenserie C. Die Indizes A und B geben die Anzahl der Perioden an, wobei die Proben welche mit A gekennzeichnet sind in 100 Perioden gewachsen wurden und jene die mit B gekennzeichnet sind in 300.

Probe	C _{1A/B}	C _{2A/B}	C _{3A/B}	A ₆
In Puls				
In BEP [10 ⁻⁸ hpa]	3,7	3,7		3,7
Plasmaleistung [W]	425	250		330
Kammerdruck [10 ⁻⁶ hpa]	6,0	2,5		5,3
Wachstumsparameter für sämtliche Proben				
Wachstumstemperatur [°C]	500			

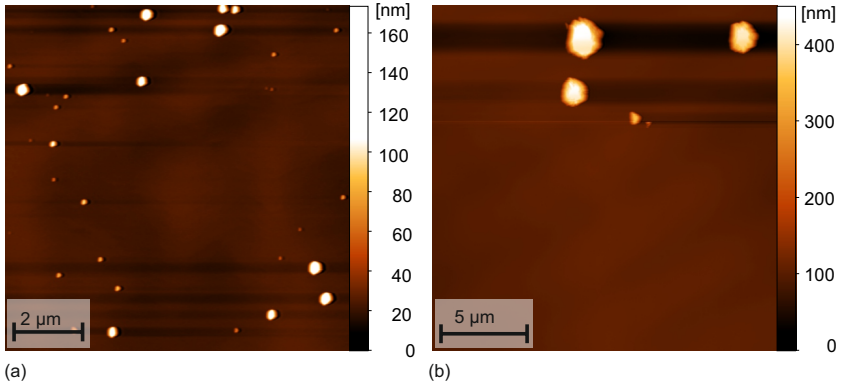


Abbildung 6.16.: AFM-Aufnahmen der Proben C_{1A} (a) und C_{1B} (b). Zu sehen sind lediglich vereinzelt Inseln, welche jedoch sehr hoch gewachsen sind.

auf. Das Verhältnis von Inselhöhe zu Inseldurchmesser beträgt bei Probe C_{1A} bis zu 0,3. Dieses Verhältnis wird bei größeren Periodenzahlen kleiner, sodass es bei Probe C_{1B} nur noch 0,14 beträgt. Die Ursache dafür ist der steigende Umfang der Inseln. Abbildung 6.17 (a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem in Abbildung 6.16 (a) dargestellten AFM-Bild. Entlang des Pfeils wurde ein Höhenprofil angefertigt welches in Abbildung 6.17 (b) zu sehen ist. Die Winkel an den Seitenrändern betragen im Rahmen der Messgenauigkeiten im Mittel etwa 58° . Am nächsten kommt dies mit $58,2^\circ$ den Winkeln zwischen $\{11\bar{2}2\}$ - und $\{0001\}$ -Ebenen oder mit $61,8^\circ$ den Winkeln zwischen $\{1\bar{1}01\}$ - und $\{0001\}$ -Ebenen [87]. Betrachtet man die Orientierung in den AFM-Aufnahmen und die an einigen In-

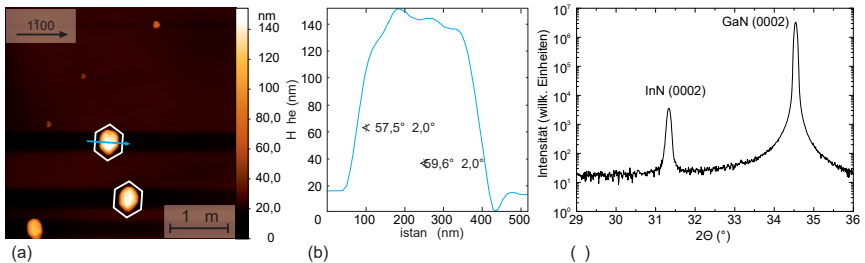


Abbildung 6.17.: In (a) ist eine weitere AFM-Aufnahme der Probe C_{1A} dargestellt. Zu sehen ist einer Vergrößerung entsprechend des Bereiches am rechten unteren Rand der Abbildung 6.16 (a). (b) stellt ein Höhenprofil entlang des in (a) eingezeichneten Pfeils dar. In (c) ist ein Röntgendiffraktogramm der Probe C_{1B} dargestellt. Ein scharfer (0002)-InN Reflex sowie der zum Template gehörige (0002)-GaN-Reflex sind zu sehen.

seln festzustellenden hexagonale Grundfläche (weiß hervorgehoben), so scheint es sich hier um die $\langle 1\bar{1}01 \rangle$ -Familie zu handeln. Dass es sich um reines Indiumnitrid handelt, wird durch ein Röntgendiffraktogramm bestätigt, welches in Abbildung 6.17 (c) zu finden ist. Dieses Diffraktogramm wurde an Probe C_{1B} gemessen. Lediglich der (0002)-InN-Reflex sowie der (0002)-GaN-Reflex sind zu sehen. Anhand der Halbwertsbreite des InN-Reflexes lässt sich eine mittlere Höhe der Inseln von 200 nm abschätzen.

Metallreiches Wachstum

Die in Abbildung 6.18 (a) und (b) dargestellten Oberflächen der Proben C_{2A} und C_{2B} , welche unter extrem metallreichen Bedingungen gewachsen wurden (siehe Tabelle 6.6), weisen eine Morphologie auf, die sich von der Vergleichsprobe A_6 nur anhand der Inselgrößen unterscheidet. Die Ursache dafür ist eine frühzeitige Akkumulation der Indiumatome zu Tröpfchen. Durch den erhöhten Indiumfluss kommt es schneller zu einer Übersättigung von Indiumatomen und somit zur Tröpfchenbildung. Anders als anhand der Probenserie **A** beobachtet, bilden sich diese bereits aus obwohl die Inseln noch weit voneinander entfernt sind. Somit ähnelt die Inselstruktur der Probe C_{2A} eher der Probe A_3 , welche in lediglich 40 Perioden gewachsen wurde. Die REM-Aufnahme in Abbildung 6.19 zeigt diese Tröpfchen sehr deutlich. Im Vergleich zu den Proben $C_{1A,1B}$ sind die entstandenen Inseln facettenreicher. An einigen Inseln (weiß markiert) wird auch hier die Wurtzitstruktur deutlich. Andere Inseln wirken eher sternförmig. Mehrere Wachstumsrichtungen spielen dort eine Rolle. Neben den $[1\bar{1}0l]$ -Richtungen können hier

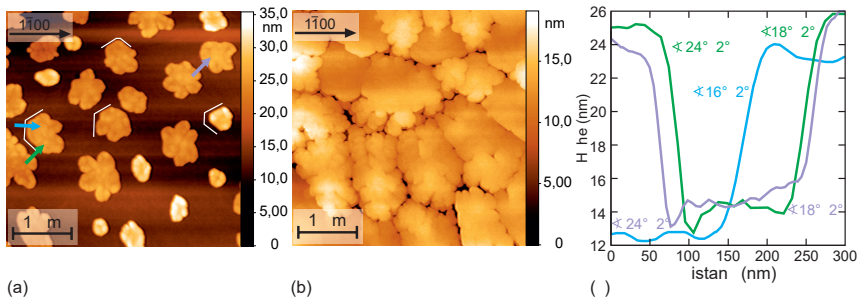


Abbildung 6.18.: AFM-Aufnahmen der Proben C_{2A} (a) und C_{2B} (b). Es sind keine wesentlichen Unterschiede zur Vergleichsprobe A_6 zu sehen. (c) zeigt Höhenprofile entlang der Pfeile in (a).

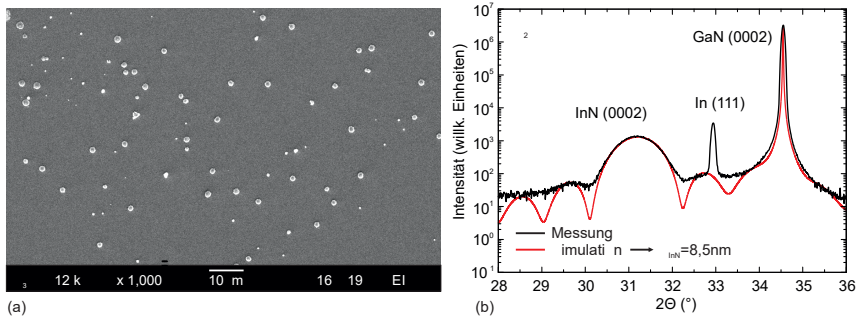


Abbildung 6.19.: In (a) ist eine REM-Aufnahme der Probe C_{2A} dargestellt [128]. Vereinzelt helle Punkte können metallischem In zugewiesen werden. In (b) ist ein Röntgendiffraktogramm der Probe C_{2B} dargestellt. Ein breiter (0002)-InN-Reflex, ein scharfer (111)-In-Reflex sowie der zum Template gehörige (0002)-GaN-Reflex sind zu sehen.

auch $[11\bar{2}l]$ sowie Richtungen, die zwischen diesen liegen, beobachtet werden. l konnte anhand der Proben nicht zufriedenstellend bestimmt werden. Die Höhenprofile in Abbildung 6.18 liefern Winkel im Bereich von $(16\text{--}24)^\circ$, sodass $3 < l < 7$ in Frage kommt. Festzustellen ist jedoch, dass unter metallreichen Bedingungen das laterale Wachstum unterstützt und das Wachstum in c -Richtung beeinträchtigt wird. Dies entspricht auch den Beobachtungen von Nörenberg et al. und Oliver et al.. Beide untersuchten das kontinuierliche Wachstum von InN mittels MBE [125, 140]. Analog zu der Probe C_{1B} wurde auch für die Probe C_{2B} ein Röntgendiffraktogramm gemessen. Anhand dieses Diffraktogramms (Abb.: 6.19) wird deutlich, dass ein Großteil des Indiums nicht als InN eingebaut sondern in den Tröpfchen gesammelt wird. Angesichts der Halbwertsbreite sowie der im Ansatz erkennbaren Schichtdickenszillationen lässt sich eine Höhe der Inseln von 9 nm abschätzen.

Vonseiten der Charakterisierungsergebnisse der Proben C_{1A} und C_{2A} ist festzuhalten, dass verschiedene Wachstumsbedingungen das Wachstum an unterschiedlichen Facetten fördern. Eine Möglichkeit den Sachverhalt verschiedener Wachstumsraten in verschiedene Kristallrichtungen grafisch darzustellen, sind sogenannte Wulff-Konstruktionen, mit denen sich bestimmen lässt, welche Form der wachsende Kristall bestrebt ist anzunehmen [141]. Die hierfür notwendige Kenntnis über die Oberflächenenergie einzelner Facetten ist nicht gegeben. Auf experimentellem Wege ist es jedoch möglich mit Hilfe von Wachstumstechnologien, wie die Epitaxie auf selektiven Flächen (engl.: selective area epitaxy, SAG) oder dem epitaktischem lateralen Überwachsen (engl.: epitaxial lateral overgrowth, ELOG), das

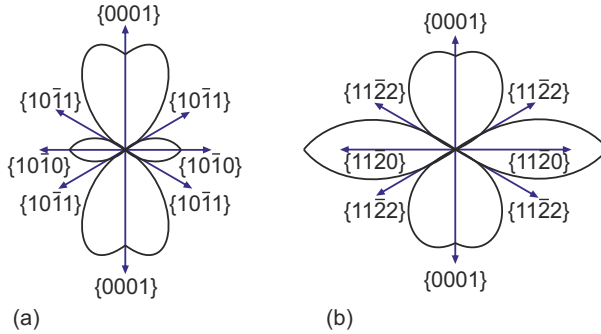


Abbildung 6.20.: v-Diagramme nach Du et al. [142]: (a) Querschnitt durch $\{1120\}$ (b) Querschnitt durch $\{1100\}$.

Wachstum auf bestimmten Facetten einzeln zu untersuchen und daraus Wachstumsgeschwindigkeiten zu bestimmen. Du et al. bestimmten mit Hilfe des SAG-Wachstums von Galliumnitrid die Wachstumsgeschwindigkeiten der Hauptrichtungen der Wurtzitstruktur [142]. Das zentrale Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Diese Geschwindigkeits- oder v-Diagramme zeigen das Verhältnis der einzelnen Geschwindigkeiten zueinander. Deutlich ist zu erkennen, dass das Wachstum in den Äquivalenten der m-Richtung weitaus langsamer vonstattengeht als das Wachstum in Richtung der Äquivalenten der a-Richtung. Sun et al. konnten darüber hinaus zeigen, dass diese v-Diagramme abhängig von den Wachstumsparametern sind [143]. Übereinstimmend mit Du et al. ist das Ergebnis, dass die Wachstumsrate in den a-Richtungen größer ist als die in den m-Richtungen. Unterschiede ergeben sich jedoch bei den Wachstumsraten in c-Richtung. Während Du et al. Wachstumsraten für das Wachstum auf den (0001) -Facetten ermittelten, die vergleichbar sind mit denen auf den a-Facetten, ist das Wachstum in c-Richtung bei Sun et al. äußerst gering. Der Grund hierfür kann in unterschiedlichen Wachstumsbedingungen liegen. Vergleicht man die Ergebnisse des stickstoffreichen sowie des metallreichen Wachstums von InN mit den Ergebnissen von Sun et al. für das selektive GaN-Wachstum, so ergibt sich ein entgegengesetzter Trend. Bei hohen V/III-Verhältnissen ist hier vor allem das Wachstum in c-Richtung dominant, während bei geringen V/III-Verhältnissen das laterale Wachstum bestimmend ist. Allerdings ist hier zu betonen, dass neben den unterschiedlichen Wachstumsmethoden vor allem die Wachstumstemperaturen Einfluss auf das Wachstum nehmen. Im Vergleich zur MOVPE findet das MBE-Wachstum bei weit geringeren Temperaturen statt. Diese geringeren Temperaturen stellen ein anderes Szenario dar, als es Sun et al. vorfanden.

Optimales V/III-Verhältnis

Die letzten beiden Unterkapitel haben gezeigt, dass unter stickstoffreichen Bedingungen zwar die Bildung von Indiumtröpfchen unterdrückt werden, die gewünschten Inseln aber durch sehr hohe, nahezu säulenartige Strukturen ersetzt werden. Experimente im metallreichen Regime führen hingegen zu einer frühzeitigen Bildung von Indiumtröpfchen.

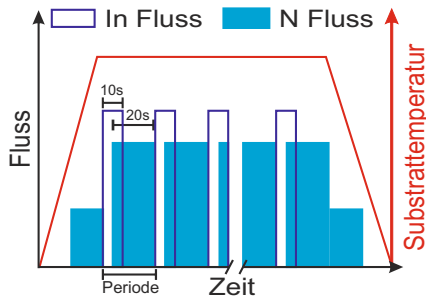


Abbildung 6.21.: Wachstumsdiagramm des modifizierten Doppelpuls-Verfahrens. Indium- und Stickstoffpuls sind hier teilweise überlagert.

Wenn die Rede von einem optimalen V/III-Verhältnis ist, muss zunächst spezifiziert werden, welches Ziel verfolgt wird. Im vorliegenden Fall war das Ziel möglichst dünne, vollständig relaxierte und vor allem geschlossene Indiumnitridschichten zu erhalten. Hierbei hat sich eine leichte Modifikation des Doppelpuls-Verfahrens als sehr förderlich herausgestellt. Diese Modifikation besteht darin, beide Quellpulse teilweise zu überlagern. In Abbildung 6.21 ist das entsprechende Wachstumsdiagramm dargestellt. Während jeder Periode entsteht somit ein Zeitraum bei dem sowohl In als

auch N angeboten wird. Die resultierenden Probeneigenschaften werden im Folgenden anhand eines Vergleichs mit Probe A₆ dargestellt. Die Wachstumsparameter dieser Proben sind bis auf die Pulssequenz identisch zu denen von Probe A₆. Um die Übersicht zu wahren, sind die Wachstumsparameter beider Proben in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Sehr deutlich wirkt sich die modifizierte Pulssequenz auf die Oberflächenmorphologie aus. Wie auch bei Probe A₆ ist die Oberfläche geprägt durch große und sehr flache Inseln. Während die Inseln der Probe A₆ jedoch stark voneinander separiert sind, liegen sie bei C_{3A} sehr nahe beieinander (siehe Abbildung 6.22). An zahlreichen Stellen kommt es zudem zur Koaleszenz mehrerer Inseln. Der Oberflächenanteil des InN ist somit von 77,07% auf 94,52% angestiegen. Verbunden mit der lateralen Vergrößerung der Inseln ist eine um 28,87% verringerte Höhe.

Die Homogenität der Oberflächen wird insbesondere durch die RHEED-Schirmaufnahmen deutlich. Beide Muster weisen deutlich ausgeprägte Linien auf,

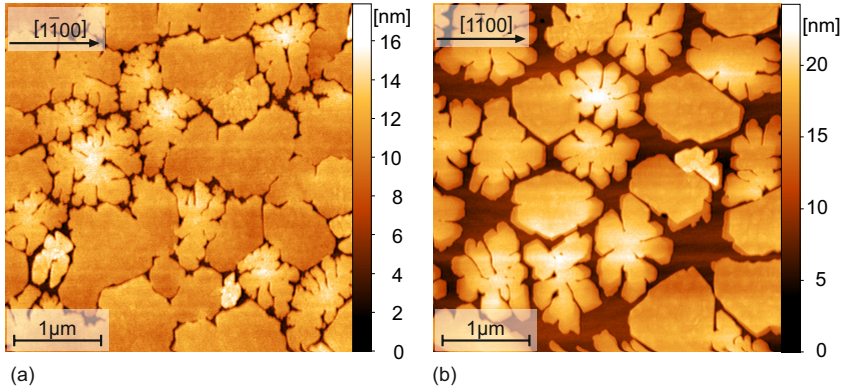


Abbildung 6.22.: Vergleich der Oberflächenmorphologien der Proben C_{3A} und A_6 .

wobei sogar solche höherer Ordnung sichtbar sind. Während diese Linien bei Probe A_6 jedoch unterbrochen sind, erweisen sie sich für C_{3A} als durchgängig. Dies ist auf den größeren Flächenanteil von InN zurückzuführen. Ebenfalls einhergehend mit dem größeren Flächenanteil ist die Akkumulation von metallischem Indium, wie es anhand des $(10\bar{1}1)$ -In-Reflexes bei $32,9^\circ$ im 2Θ - ω -Scan zu sehen ist. Wie schon bei Probenserie **A** festgestellt wurde, kommt es ab einem Oberflächenanteil zwischen 50% und 70% zur Bildung von Indiumtröpfchen. Die Tatsache, dass der korrespondierende $(10\bar{1}1)$ -In-Reflex nur sehr schwach ausgeprägt ist, obwohl der kritische Oberflächenanteil weit überschritten ist, spricht ebenfalls für die Modifikation. Sowohl RHEED Muster als auch 2Θ - ω -Scan sind in Abbildung 6.23 dargestellt.

Eine RHEED-Aufnahme, welche am Ende des Wachstums von Probe C_{3B} aufgenommen wurde (Abb.: 6.24 (a)), weist ebenfalls auf eine homogene Oberfläche hin. Im Unterschied zu Probe C_{3A} sind jedoch die Reflexe höherer Ordnung nicht zu erkennen. Dies ist bemerkenswert, betrachtet man die Oberflächenmorphologie, welche eine fortgeschrittene Koaleszenz und eine recht homogene Inselstruktur aufweist (Abb.: 6.24 (b)). Eine Erklärung dafür liefert allerdings die Strukturanalyse mittels XRD. Die Akkumulation von metallischem Indium konnte durch die Modifikation nicht vermieden werden. Der Ansatz eines $(10\bar{1}1)$ -In-Reflexes war schon bei Probe C_{3A} zu erkennen. Dieser Ansatz entwickelt sich zu einem intensiven Reflex bei Probe C_{3B} (Abb.: 6.24). Ausgeprägte Schichtdickensoszillationen liefern eine Schichtdicke von 10,0 nm.

Eingangs dieses Kapitels wurde darauf verwiesen, dass die beschriebenen optima-

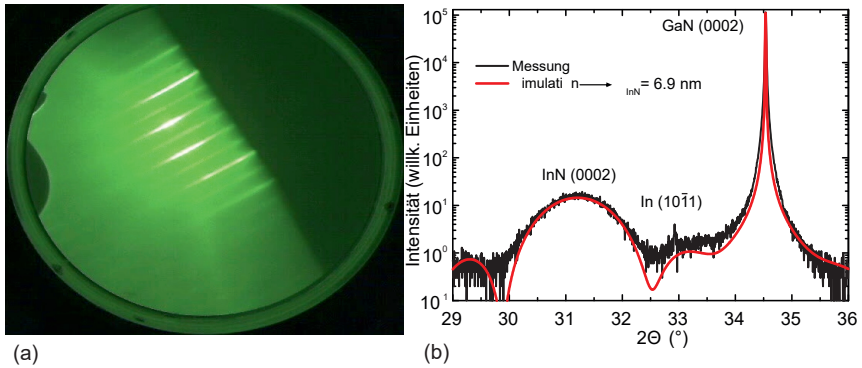


Abbildung 6.23.: (a) zeigt eine RHEED Aufnahme vom Ende des Wachstums der Probe C_{3A} und (b) einen $2\theta - \omega$ -Scan dieser Probe.

len Parameter für möglichst geschlossene und dünne Indiumnitridschichten gelten. Das stickstoffreiche Wachstum zeigte jedoch, dass die Möglichkeit besteht, ein ausgeprägtes dreidimensionales Wachstum zu etablieren. Dies eröffnet die Möglichkeit des Säulenwachstums. Durch Anpassung der Wachstumsparameter könnte erreicht werden, dass der Durchmesser der Inseln soweit eingeschränkt wird, dass Nanosäulen entstehen. Zu diesem Thema wurden bereits einige Untersuchungen angestrebt. In erster Linie wurden Wachstumsexperimente auf (111)-Si-Substraten [144, 145, 146] und auf AlN-Pufferschichten auf (111)-Si [147, 148, 145] unternommen. Sämtliche Gruppen nutzten dabei plasmagestützte MBE sowie extrem stickstoffreiche Wachstumsbedingungen. Nishikawa et al. übertrugen das Säulenwachstum auf Saphirsubstrate [149]. Durch eine zweistündige Nitridierzeit des Saphirsubstrates, findet das InN- Wachstum auch hier auf AlN statt.

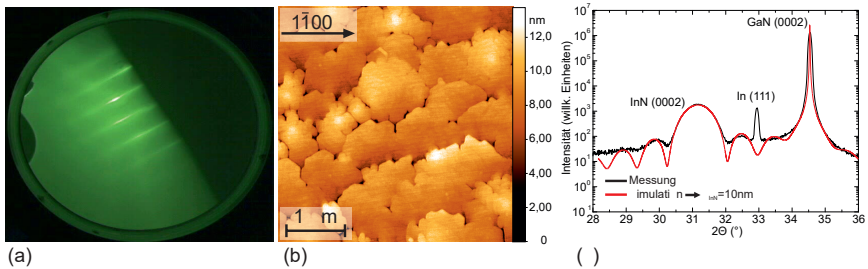


Abbildung 6.24.: Charakterisierungsergebnisse der Probe C_{3B} . (a): RHEED-Aufnahme am Ende des Wachstums, (b): AFM , (c): XRD- $2\theta - \omega$ -Scan.

6.2. Einfluss des Substrates

Die bisher diskutierten Proben wurde auf MOVPE GaN-Templates gewachsen. Um die Auswirkungen verschiedener Gitterfehlpassungen und Versetzungsdichten zu untersuchen, wurde das Wachstum auf purem Saphir (Al_2O_3), auf nitridiertem Saphir sowie auf pseudo-Bulk GaN ausgedehnt.

6.2.1. Al_2O_3 -Substrat

Zunächst wurde das Wachstum auf versetzungsfreiem Al_2O_3 untersucht. Die Wachstumsparameter dieser Probe D_1 entsprechen mit einer leichten Änderung des In-BEPs der Probe C_{3A} . Die genauen Einstellungen können der Tabelle 6.7 entnommen werden.

Abbildung 6.25 zeigt eine RHEED-Aufnahme am Ende des Wachstumsexperimentes. Die zum Al_2O_3 korrespondierenden Linien sind deutlich zu sehen. Sehr schwach sind zusätzliche, mit roten Pfeilen markierte Punkte zu erkennen. Diese können dem InN zugeordnet werden. Unter der Annahme, dass es sich um reines InN handelt, ergibt die Analyse des in Abbildung 6.25 dargestellten Intensitätsprofils ein Relaxationsgrad von $r_{\text{InN}} = 43,4\%$. Die Charakterisierung der Oberfläche zeigt, dass InN unter den gegebenen Bedingungen kaum eine epitaktische Beziehung mit dem Saphir eingeht. Wie die REM- und AFM-Aufnahmen in Abbildung 6.26 zeigen, entstehen kreisrunde Areale in denen eine Vielzahl an Körnern angesammelt sind. Im Zentrum dieser Areale befinden sich ca. 13 ± 1 nm hohe

Tabelle 6.7.: Wachstumsparameter sowie Substratmaterial der Proben D_1 – 3 .

Probe	D_1	D_2	D_3
Substrat	Al_2O_3	$\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$	bulk GaN
Wachstumstemperatur		500°C	
In BEP		$3,3 \cdot 10^{-8}$ hpa	
Plasmaleistung		330 W	
Kammerdruck		$5,6 \cdot 10^{-6}$ hpa	
In Puls		10 s	
Nitridierzeit		15 s	
Pulsüberlapp		5 s	
Periodenzahl		100	

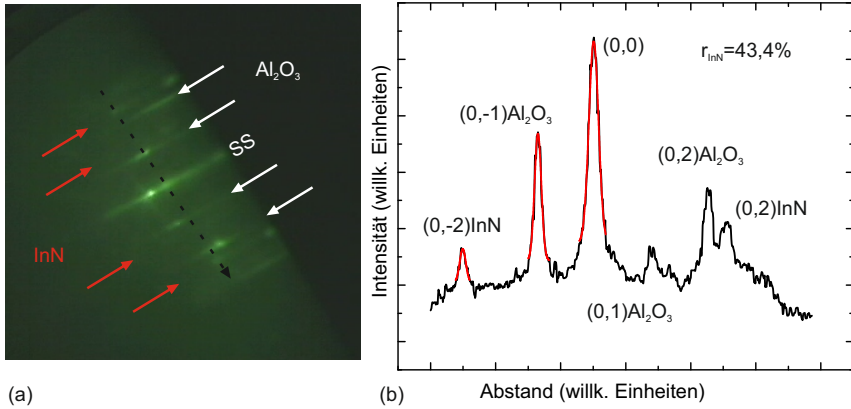


Abbildung 6.25.: Abbildung des RHEED-Schirms am Ende des Experimentes (a) sowie das Intensitätsprofil (b) entlang der gestrichelten Linie.

Plateaus. An manchen Stellen dieser Säulen sind die für die hexagonale Wurtzitstruktur üblichen 120° -Winkel zu erkennen. Dies deutet auf InN hin. Zusätzlich sind die meisten Plateaus mit äußerst hohen Strukturen dekoriert. Ein vergrößerter Ausschnitt des in Abbildung 6.26 (b) dargestellten AFM-Bildes ist in Abb. 6.27 (a) zu sehen. Höhenprofile entlang der beiden Pfeile sind in Abb. 6.27 dargestellt. Deutlich sind die Ansätze der beiden Plateaus zu erkennen. Der Anstieg an den Plateaurändern beträgt im Mittel $15 \pm 2^\circ$. Auch wenn somit das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser gering ist, ähneln diese Strukturen einem Säulenwachstum. Derartige Strukturen können auf verschiedene Weisen entstehen. Eine Möglichkeit besteht in einem reinen Volmer-Weber-Wachstumsmodus aufgrund der hohen Gitterfehlانpassung. Dies wurde unter anderem anhand des Wachstums von GaN-Nanosäulen auf Siliziumsubstraten untersucht und beschrieben [150, 151, 152]. Bedingung für das Wachstum dieser GaN-Nanosäulen ist ein AlN-Keim auf dem Si. Ähnliches ist vorstellbar für die Probe D₁. Durch den gepulsten Stickstofffluss wird lokal auch das Al_2O_3 nitridiert, wodurch AlN-Keime entstehen. An diesen Keimen lagert sich dann periodenweise das In an, welches fortwährend zu InN nitridiert wird.

AlN spielt auch eine wichtige Rolle bei den Untersuchungen von Nishikawa et al., die sich mit dem Wachstum von InN-Nanosäulen auf nitridiertem Saphir beschäftigten [149]. Im Unterschied zu dem GaN/Si-System fanden sie, dass InN-Nanosäulen nur entstehen, wenn sich Indiumtröpfchen an der Oberfläche befinden.

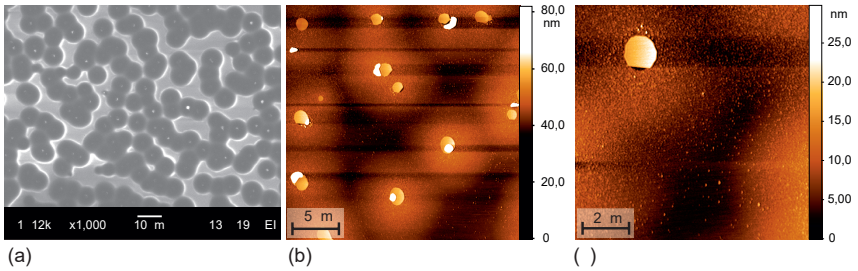


Abbildung 6.26.: Aufnahmen der Oberfläche der Probe D1: (a) REM [128], (b) $(25 \times 25) \mu\text{m}^2$ -AFM und (c) $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ -AFM.

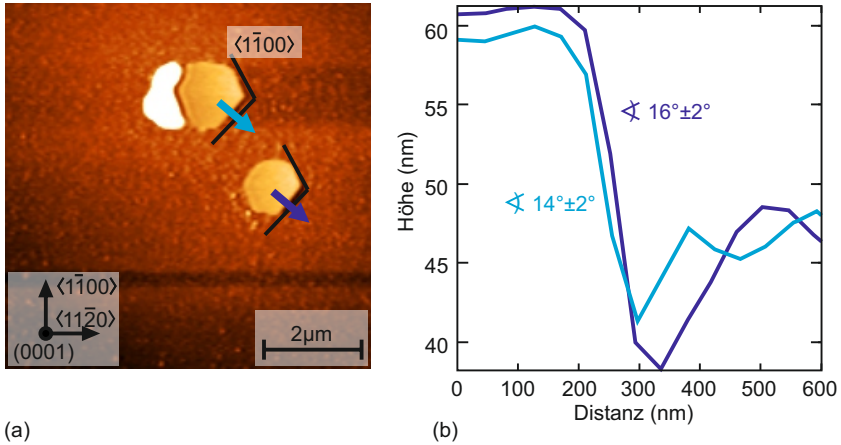


Abbildung 6.27.: (a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des in Abbildung 6.26(b) dargestellten AFM-Aufnahme. Eingezeichnet sind mögliche Ebenen der m-Familie (schwarz). In (b) sind Höhenprofile entlang der farbigen Pfeile zu sehen. Ebenfalls eingezeichnet sind die Anstiegswinkel an den Plateaukanten.

Leider konnte in dieser Veröffentlichung nicht geklärt werden, welche Rolle die Indiumtröpfchen spielen. Zum einen können sie wie von Ristić für Ga-Tröpfchen im GaN/Si-System vorgeschlagen als Reservoir für benachbarte Säulen dienen [152], oder aber es entsteht ein Effekt der im Englischen als „self-catalytic effect“ bezeichnet wird. Diese Eigenkatalysation ist ein Effekt bei der sogenannten „vapor-liquid-solid“ Methode. Die Metallatome und Moleküle aus der Gasphase (vapor) diffundieren dabei entlang der Oberfläche des Substrates bzw. entlang des Man-

tels der schon gewachsenen Säule zu einem flüssigen Metalltropfen (liquid) und werden dort gesammelt. An der Unterseite des Tropfens wird das Metall in die Säule eingebaut (solid). Eine umfangreiche und detaillierte Arbeit zu diesem und ähnlichen Verfahren kann in [153] gefunden werden. Handelt es sich bei den in Abbildung 6.26 zu sehenden, sehr hohen Strukturen um metallisches In, so kommen beide Möglichkeiten in Frage, da diese sich zum Teil auf und zum Teil neben den Plateaus befinden. Über die Orientierung der InN-Plateaus kann hier nur spekuliert werden. Betrachtet man die Ausrichtung der hexagonalen Strukturen (Abb.: 6.27), erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Plateaus in der gleichen Orientierung wachsen wie der Untergrund ($\text{InN}(11\bar{2}0)||\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$). Der kleine Anstiegswinkel der Plateaukanten von unter 18° deutet weniger auf das Wachstum einer bestimmten Facette hin sondern vielmehr auf ein irreguläres Wachstum. Ein Anstieg von 18° entspräche einer $(1\bar{1}07)$ -Facette.

6.2.2. AlN/Al₂O₃-Substrate

Um auf dem Saphirsubstrat eine dünne AlN-Schicht zu erhalten, wird es in der MBE-Kammer für 90 min dem Stickstoffplasma ausgesetzt. Die Nitridierung zu AlN kann dabei sehr schön mit Hilfe des RHEED-Systems beobachtet werden. Während dieser 90 min verwandelt sich die zum Al₂O₃ gehörende $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Rekonstruktion in eine Rekonstruktion welche der $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Richtung von AlN zugeschrieben werden kann. Das bedeutet, dass die entstandene AlN-Schicht um 30° verdreht ist. Die Entwicklung des RHEED-Musters ist in Abbildung 6.28 dargestellt.

Auf dieser AlN-Oberfläche wurde nun das InN-Wachstum angeschlossen. Sämtliche Wachstumsparameter dieser Probe D₂ waren identisch zu denen von Probe D₁. Ein am Ende des Wachstums aufgenommenes RHEED-Bild ist in Abbildung 6.29 dargestellt. Es zeigen sich Linienmuster welche zu zwei verschiedenen Gitterkonstanten korrespondieren. Jene mit geringerem Abstand zueinander werden dabei aufgrund der größeren a-Gitterkonstante dem InN zugeschrieben. Die Übrigen stammen von der Beugung am AlN-Gitter. Das Intensitätsprofil in Abbildung 6.29, welches entlang der gestrichelten Linie erstellt wurde, zeigt deutlich die verschiedenen Maxima. Eine Bestimmung des Relaxationsgrades ist an dieser Stelle nicht möglich, da anhand des Profils keine Aussagen über den Spannungszustand des AlN getroffen werden können und Saphir-Reflexe nicht zu sehen sind.

Die Oberfläche dieser Probe ähnelt den gewohnten Inselstrukturen (Abbildung 6.30). Das gesamte In ist dabei in die Inseln eingebaut worden, sodass die Anhäu-

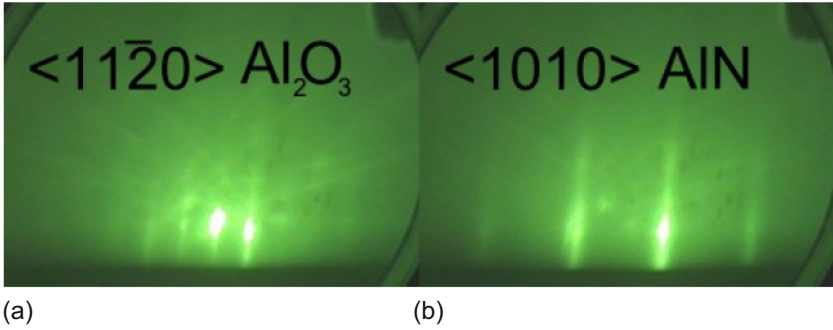


Abbildung 6.28.: RHEED-Schirmaufnahmen eines Saphirsubstrates vor (a) und nach (b) einer Nitridierphase um oberflächennahe eine AlN-Schicht zu erzeugen.

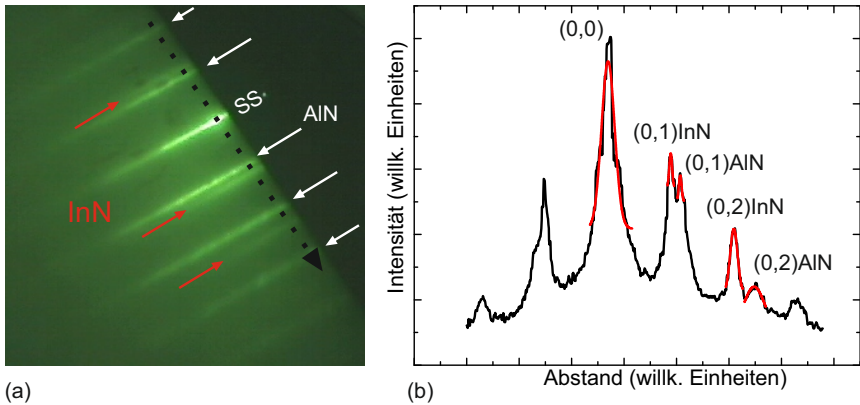


Abbildung 6.29.: In (a) ist eine RHEED-Aufnahme vom Ende des Wachstums zu sehen. (b) zeigt ein Intensitätsprofil entlang der gestrichelten Linie in (a) nahe der Schattenkante.

fungen, wie sie bei D_1 zu beobachten waren, bei dieser Probe nicht mehr erscheinen. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu Probe D_1 ist der Anstiegswinkel an den Inselkanten (Abb.: 6.30), welcher hier im Bereich von 45° liegt. Dies deutet auf ein Wachstum an den $\{1\bar{1}02\}$ und/oder den $\{11\bar{2}3\}$ Facetten hin. Allerdings scheinen einige Inseln verdreht zu den anderen zu wachsen. Als Beispiele dafür sollen die mit A und B markierten Inseln in Abbildung 6.30 (b) dienen. Insel A ist dabei um 10° relativ zu B verdreht. Ursache dieser enormen Verdrehung könnten

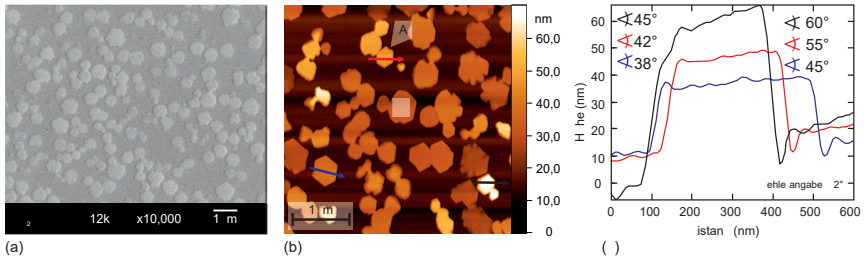


Abbildung 6.30.: Aufnahmen der Oberfläche der Probe D₂: (a) REM [128] und (b) $(4 \times 4) \mu\text{m}^2$ -AFM. (c) zeigt Höhenprofile entlang der in (b) eingezeichneten Pfeile.

Gitterfehler, unvollständige Nitridierung oder andere Störungen der AlN-Schicht sein.

Im Vergleich zu Probe A₆ ist die Dichte der Inseln weitaus geringer. Die Inseln weisen im Wesentlichen eine deutliche hexagonale Struktur auf. Allerdings sind in der AFM-Aufnahme ebenfalls Strukturen zu erkennen, wie sie auch bei Verwendung von GaN-Templates erscheinen und an dendritisches Wachstum erinnern. Auch wenn die AlN-Schicht um 30° verdreht auf das Al_2O_3 wächst, ist die Gitterfehl-anpassung nicht verschwunden. Aus diesem Grund ist damit zu rechnen, dass eine Vielzahl von Versetzungen entstanden sind. Wie sich im folgenden Unterkapitel zeigen wird, spielen diese Versetzungen eine entscheidende Rolle. RHEED- und AFM-Untersuchungen legen eine Orientierung der vorhandenen Materialien von $(1\bar{1}00)\text{InN} \parallel (1\bar{1}00)\text{AlN} \parallel (11\bar{2}0)\text{Al}_2\text{O}_3$ nahe.

6.2.3. Bulk-GaN-Substrate

HVPE gewachsenes Galliumnitrid Volumenmaterial (engl. Bulk) unterscheidet sich von den MOVPE GaN-Templates vor allem durch eine weitaus geringere Versetzungsdichte. Somit kann der Einfluss solcher Versetzungen auf das Wachstum der InN-Inseln untersucht werden. Die für das Wachstum verwendeten Substrate waren kommerziell erworbene Wafer der Firma LUMILOG. Diese zeichnen sich durch eine Versetzungsdichte im Bereich von 10^7 cm^{-2} aus (im Vergleich MOVPE GaN-Templates: 10^8 cm^{-2}). Diskutiert wird das Wachstum anhand von Probe D₃, welche wiederum unter identischen Wachstumsbedingungen wie D₁ gewachsen wurde.

Die in Abbildung 6.31 dargestellten RHEED-Aufnahmen zeigen das unbewachsene GaN-Pseudosubstrat sowie die Oberfläche nach dem InN-Wachstum. Qualitativ ist zu erkennen, dass beide Aufnahmen schöne und intensive Linien zeigen. Dies und das Auftreten der Rekonstruktionen höherer Ordnung deuten auf eine ebene Oberfläche hin. Deutlich sind in Abb.: 6.31(c) die Unterschiede in den Gitterkonstanten zu sehen. Die Größe der Differenz deutet auf eine 100%ige Relaxation hin. In Abbildung 6.32 ist die Oberfläche der Probe D₃ zu sehen. Zunächst fällt auf, dass sich tiefe Gräben über das gesamte Bild erstrecken. Diese Furchen sind allerdings auch auf dem unbewachsenen Substrat zu sehen (Abb.: 6.32(d)). Da die Oberflächen der Substrate nach deren Wachstum poliert werden, ist es naheliegend zu vermuten, dass diese Furchen von solchen Polierschritten stammen. Gleiches gilt für die tiefen Löcher welche sich im unteren Teil des Bildes 6.32(a) zeigen.

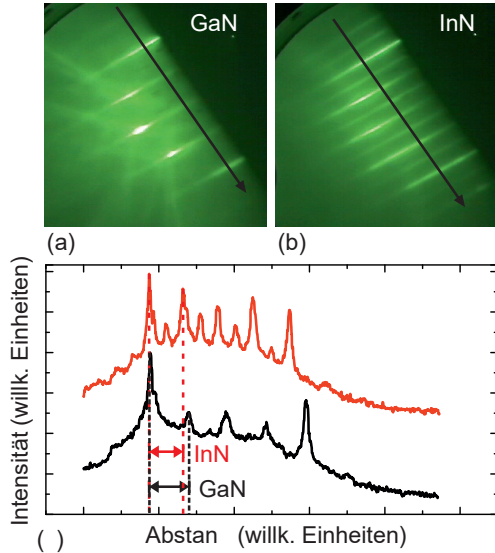


Abbildung 6.31.: RHEED-Aufnahmen vor (a) vor und (b) nach dem InN-Wachstum auf dem GaN-Pseudosubstrat. (c) Zeigt die Intensitätsprofile entlang der in (a) und (b) markierten Pfeile.

Entlang dieses Loches wurde ein Höhenprofil vermessen, welches in Abbildung 6.33 dargestellt ist. Mehrere nacheinander und übereinander angeordnete Inseln sind zu erkennen. Der Anstieg an den Inselrändern ist dabei vergleichbar mit den Anstiegen, wie sie bei Probe D₁ ermittelt wurden. Weiterhin fällt auf, dass die in Abschnitt 6.2 beschriebenen spiralförmigen Inseln in Abbildung 6.32 in dieser Form nicht auszumachen sind. Sämtliche Inseln weisen eine äußerst homogene Oberfläche ohne Stufen auf. Nur an wenigen Stellen, wie am rechten unteren Rand der Abbildung 6.32 (c), lässt sich spiralförmiges Wachstum vermuten. Dies ist ein Indiz dafür, dass Schraubenversetzungen eine wesentliche Rolle bei der Nukleation der Inseln spielen. Einhergehend mit dem Fehlen der spiralförmigen

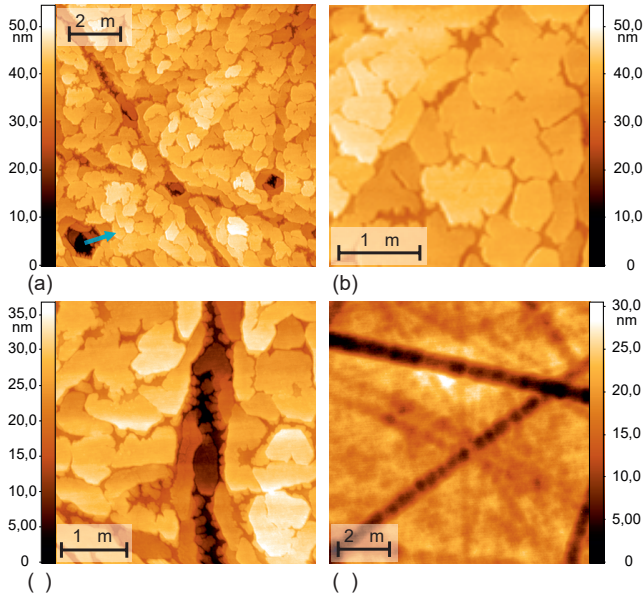


Abbildung 6.32.: Die Abbildung zeigt AFM-Aufnahmen von auf GaN-Pseudosubstraten gewachsenen Proben. Es entstehen extrem glatte aber dennoch voneinander separierte Inseln. Rechts unten ist eine Aufnahme des Substrates zu sehen, welches tiefe und ausgedehnte Furchen aufweist. Diese haben einen offensichtlichen Einfluss auf das Wachstum.

Inseln ist eine fortgeschrittene Koaleszenz. Verdeutlicht wird dies durch Abbildung 6.32 (b), in der eine Vergrößerung von (a) zu sehen ist. Die in Abbildung 6.32 (c) zu erkennenden Aufsäumungen an den Inselrändern ähneln den zuvor beobachteten Dendriten. Da diese jedoch nur an den Rändern der Furchen erscheinen, ist es

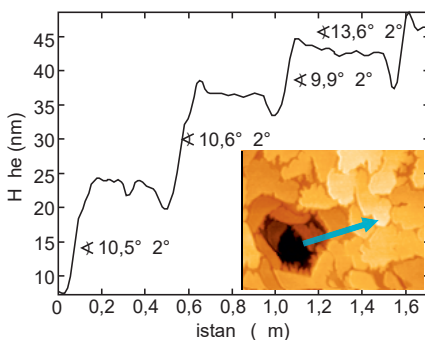


Abbildung 6.33: Höhenprofil entlang des bläulichen Pfeils. Die Bildeinfügung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der in Abbildung 6.32 (a) dargestellten AFM-Aufnahme.

naheliegender, dass die Ursache dieser Strukturen das starke Gefälle an den Furchen ist.

Abschließend soll an dieser Stelle noch auf eine weitere Eigenschaft eingegangen werden, welche auch bei den bereits diskutierten Serien auftritt, jedoch noch keine Erwähnung fand. Einhergehend mit dem Doppelpuls-Verfahren ist die Entstehung unterschiedlicher Inseltypen. Besonders augenscheinlich wird dies anhand der Probe C_{3A}. Zwei voneinander verschiedene Inseltypen können dort zunächst beobachtet werden.

Abbildung 6.34 (a) zeigt eine sehr irregulär geformte Insel mit an Dendriten erinnernden Rändern. Diese weisen in der Regel ein erhöhtes Zentrum auf. Abbildung 6.35 zeigt die Oberfläche einer Probe bei der deutlich wird, dass es sich dabei um Spiralen handelt. Dies legt die Vermutung nahe, das Schraubenversetzung eine Rolle bei der Nukleation dieser Inseln spielen.

Spiralförmiges Wachstum ist vor allem bei der Molekularstrahlepitaxie ein bekanntes Phänomen und wurde intensiv anhand von Experimenten zum GaN-Wachstum untersucht. Nach Liu et al. kommen als Ursache dieser Spiralen im Wesentlichen drei verschiedene Möglichkeiten in Frage [154]. Zunächst können Spiralen entstehen, wenn polygonale Vertiefungen, d.h. V-förmige Vertiefungen als Keime für das Wachstum dienen. Desweiteren entstehen Spiralen, wenn die Komponenten senkrecht zur Oberfläche zweier Durchstoßversetzungen mit Schraubenanteil entgegengesetzte Vorzeichen haben und beide das Ende bzw. die Verankerung der

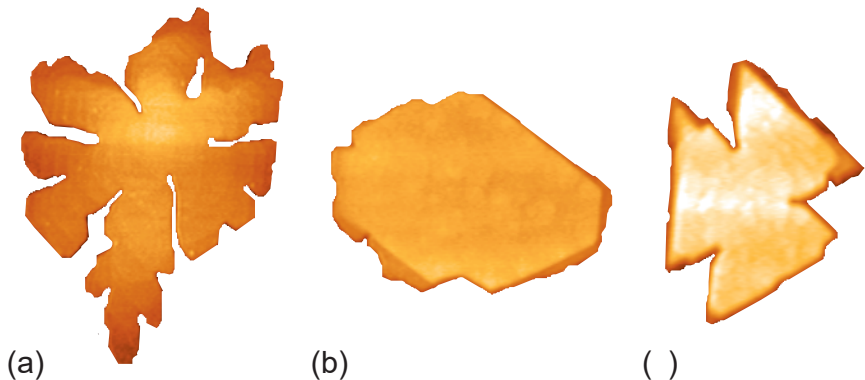


Abbildung 6.34.: Dargestellt sind drei voneinander verschiedene Inseltypen welche für gewöhnlich beobachtet werden können. (a) zeigt eine Spirale mit sehr unregelmäßigen Rändern (Inseltyp A), (b) eine kompakte Insel (Typ B) und (c) eine trigonale Insel (Typ C).

gleichen Stufe bilden [155]. Eine einzelne Versetzung kann ebenfalls zur Entstehung einer Spirale führen. Hierzu muss sie wiederum als Verankerung einer Stufe dienen. Krümmt sich die Stufe von der Versetzung weg und ist der Krümmungsradius klein genug, kommt es zu einer Spirale, welche eine Versetzung in ihrem Zentrum besitzt. Die Grundlagen der letzten beiden genannten Mechanismen wurden bereits in der Mitte des letzten Jahrhunderts von Frank, Burton und Cabrera erforscht und publiziert [156, 101]. Oft werden in den Zentren solcher Spiralen Nanoröhren beobachtet. Solche, auch bezeichnet als kernlose Versetzungen (engl. coreless dislocations) oder Versetzungen mit offenem Kern (engl. open core dislocation), wurden bereits von Frank et al. 1951 vorhergesagt [157]. Demnach kann ein lokales Gleichgewicht erzielt werden, wenn die elastische Energie der Versetzung durch die Oberflächenenergie der Facetten einer entstehenden Röhre ausgeglichen wird. Experimentelle Untersuchungen solcher Strukturen weisen jedoch Diskrepanzen hinsichtlich der Radien solcher Röhren sowie der entstehenden Energie auf [158, 159]. Cherns et al. schlagen stattdessen vor, dass solche Röhren entstehen wenn kleine Löcher in den Substraten als Keime für das Wachstum dienen [159]. Dies ist deckungsgleich mit den Beobachtungen von Liu et al. [154], deren Untersuchungen außerdem ergaben, dass die Dichte der Spiralhügel, deren

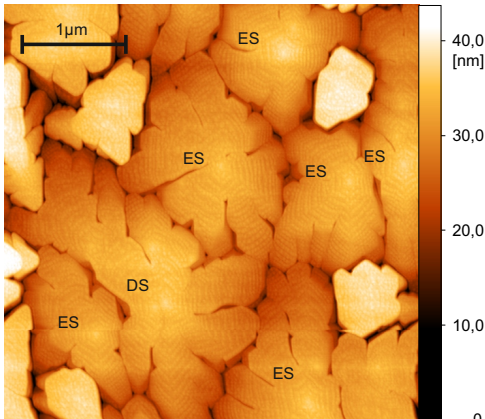


Abbildung 6.35.: AFM-Mikrobild einer Oberfläche die mehrere spiralförmige Hügel zeigt. Mit ES bzw. DS sind Einzel- bzw. Doppelspiralen bezeichnet.

Ursache eine einzelne Versetzung mit Schraubenkomponente ist, weit höher ist als solche, deren Ursprung an V-förmigen Vertiefungen oder an zwei durch eine Stufe verbundenen Versetzungen liegen. Dies wird auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt. Keine der in Abbildung 6.35 (und auch sonst konnte das anhand der untersuchten Proben nirgends festgestellt werden) zu erkennenden Spiralen weist eine Nanoröhre in ihrem Zentrum auf. Allerdings können vereinzelt Löcher in den Strukturen gefunden werden.

Ob es sich dabei um Versetzungen mit offenem Kern, V-förmige Vertiefungen oder auch Lücken, welche durch nicht vollständige Koaleszenz entstanden sind, handelt, kann hier nicht ergründet

werden. Der Großteil der spiralförmigen Inseln besteht aus einer Spirale mit nur einem Zentrum (gekennzeichnet als ES). Lediglich eine Insel weist eine Doppelspirale auf (DS).

Den spiralförmigen Inseln gegenüber stehen die eher kompakten, in Abbildung 6.34 (b) dargestellten Inseln. Oft können an den Rändern dieser Inseln die auf das hexagonale Gitter zurückzuführenden 120° -Winkel ausgemacht werden. Diese Inseln sind an ihren Oberflächen äußerst eben, sodass der Hauptanteil der RHEED-Intensitäten von Reflexionen an diesen Inseloberflächen stammen wird. Als Nukleationskeime dieser Inseln kommen Stufenkanten sowie Versetzungen, welche keine Schraubenkomponente besitzen, also reine Kantenversetzungen (engl. pure edge), in Frage. Diese beiden Inseltypen können bei allen bisher untersuchten Indiumnitridschichten gefunden werden. Die Formation dieser beiden Inseltypen kann ein wesentlicher Grund dafür sein, dass sich keine vollständig geschlossene Schicht ausbildet. Während die kompakten Inseln an vielen Stellen miteinander verbunden sind, bleiben solche Koaleszenzstellen bei den dendritischen Inseln meist aus.

Ein weiterer Inseltyp, bei dem das nicht der Fall ist, hat die im Folgenden beschriebene Form und ist in Abbildung 6.34 (c) dargestellt. Diese oft dreieckigen Inseln stechen besonders hervor, da sie ihre Höhe betreffend die anderen Inseln bei weitem überragen. Die Form dieser Inseln ist geprägt durch 60° -Winkel, wobei auch 90° -Winkel häufig vorkommen. Die Oberflächenmorphologie ist in der Regel vergleichbar mit denen der kompakten Inseln und damit sehr homogen. Gerade die 90° -Winkel lassen vermuten, dass es sich bei diesen Inseln um kubische Phasen des Indiumnitrid handelt. Dies lässt sich mit Hilfe der Röntgenanalyse nachweisen. Proben auf deren Oberflächen solche Inseln in ausreichend großer Anzahl zu finden sind, weisen in den 2Θ - ω -Scans entlang der c -Achse einen zusätzlichen Reflex auf. Was sich auf Grund der Nähe zueinander im (0002)-Scan allenfalls als Schulter ausdrückt, erscheint spätestens im (0006)-Scan als voneinander trennbare Reflexe. Zusätzlich können reziproke Gitterkarten zur Verifizierung herangezogen werden. Ein Beispiel einer solchen Gitterkarte ist in Abbildung 6.36 dargestellt. Die Ursache dieser kubischen Phasen konnte im Verlauf der Untersuchungen nicht geklärt werden. Bemerkenswert ist, dass diese Inseln von Probe zu Probe in unterschiedlicher Dichte vorkommen. Eine Vielzahl der untersuchten Oberflächen wies darüber hinaus keinerlei Vorkommen solcher kubischen Strukturen auf.

Unter Berücksichtigung der Orientierung der zugrunde liegenden GaN-Schicht deutet die Orientierung der Mehrheit der Inseln des Typ B auf ein dominierendes Wachstum auf den $\{1\bar{1}0\}$ Ebenen der Wurtzstruktur hin. Nach Wulff sind die strukturbildenden Facetten eines Kris-

talls die Facetten, an denen die Wachstumsrate am geringsten ist [160].

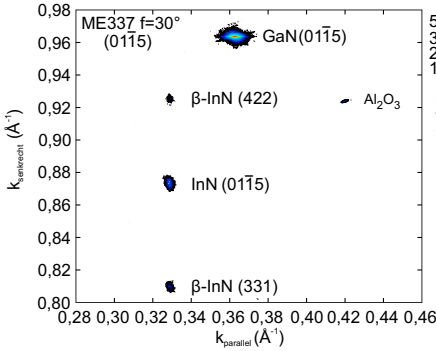


Abbildung 6.36.: Es ist eine reziproke Gitterkarte der (011̄5)-Richtung dargestellt. Neben den zu erwartenden α -GaN- und α -InN-Reflexen sind zwei Reflexe zu sehen, die kubischem (β -InN) zugewiesen werden können.

Welche alle drei Inseltypen aufweist. Die verschiedenen Inseltypen sind farblich markiert. Ein Höhenprofil entlang des gestrichelten Pfeils (über alle drei Inseltypen) ist in Abbildung 6.37 (b) dargestellt. Typ A und Typ B weisen einen Anstiegswinkel von $10^\circ \pm 2^\circ$ bis $14^\circ \pm 2^\circ$ auf, wodurch die Zuordnung zu einer Facette nicht sehr sinnvoll ist. Typ C weist einen Anstieg von $23^\circ \pm 2^\circ$ auf. Die Orientierung der Inseln legt nahe, dass es sich um die Facetten der (114)-Familie handelt.

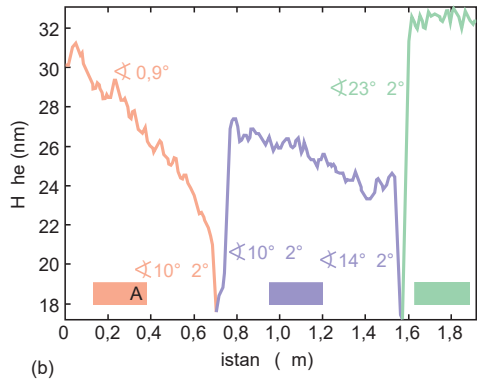
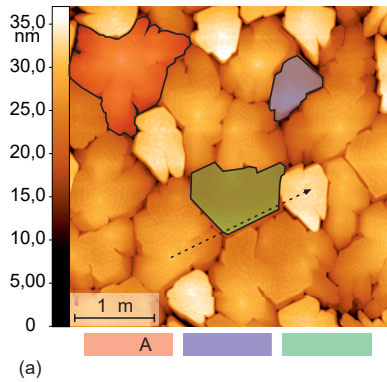


Abbildung 6.37.: Abbildung (a) zeigt eine Oberfläche auf der sämtliche Inseltypen zu finden sind. Die verschiedenen Typen sind farblich hervorgehoben. Entlang der gestrichelten Linie ist ein Höhenprofil aufgenommen worden, welches in (b) dargestellt ist.

Für das Wachstum der Typ B-Inseln ist es daher naheliegend zu vermuten, dass in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Du et al. vor allem das Wachstum an den $\{11\bar{2}l\}$ Ebenen durch eine große Wachstumsrate bestimmt ist [142]. Die entsprechenden Facetten wachsen sich dann nach und nach aus, sodass nur die langsamer wachsenden Facetten zu sehen sind. Zur Übersicht ist in Abbildung 6.37 (a) eine Probenoberfläche dargestellt, welche

6.3. Wachstumsmodell

Die vorangegangenen Abschnitte dienten vor allem der Beschreibung der Einflüsse der Wachstumsparameter. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen nun diskutiert werden. Ziel soll es dabei sein, ein Wachstumsmodell zu erstellen, welches die grundlegenden Mechanismen, die zu dem Inselwachstum führen, beschreibt. Nachfolgend werden zunächst noch einmal die wichtigsten Ergebnisse aus den Untersuchungen der verschiedenen Probenserien zusammengetragen.

Probenserie A - Variation der Periodenzahl

- Wachstum findet nur an und auf den Inseln statt.
- Mit steigender Zahl der Perioden nimmt der Flächenanteil der Inseln zu, die Höhe bleibt aber nahezu konstant.
- Sobald ein Flächenanteil von mehr als 60% erreicht ist, entstehen Indiumtröpfchen auf der Oberfläche.
- Die Tröpfchen sind mehrere 10 μm voneinander entfernt.

Probenserie B - Variation der Substrattemperatur

- Die Oberflächenmorphologie ändert sich drastisch zwischen 470°C und 480°C. c-orientiertes Wachstum geht in laterales Wachstum über.
- Damit verbunden ist eine Änderung der Winkel zwischen Substrat und Inselrändern.
- Auch das RHEED zeigt eine Veränderung in diesem Temperaturbereich. Ab einer Substrattemperatur von 480°C erfährt das RHEED einen drastischen Abfall in der Intensität.
- Der Oberflächenanteil der InN-Inseln nimmt von 490°C zu 500°C wieder ab.
- Die XRD-Analyse lieferte Indizien für eine ansteigende Desorptionsrate hin zu höheren Temperaturen.

Schicht, bestehend aus zwei Atomlagen, energetisch begünstigt ist. Der Name „laterally contracted bilayer“ bezieht sich dabei auf eine dichtere Packung der abschließenden Atomlage und bedeutet frei übersetzt so viel wie: lateral eingeeengte Doppelschicht. Bezogen auf die obere GaN-Schicht und auf die Anzahl der Atome befinden sich somit 2,33 Monolagen in der Doppelschicht darüber. Zur Veranschaulichung soll die Abbildung 6.38 dienen, welche dem Originalpaper von Northrup et al. entnommen ist [161]. Die Abstände der Atome in der mit „Ga layer 0“ bezeichneten Ebene sind geringer als in den darunterliegenden Ebenen. Somit besteht diese Ebene im Vergleich zu den übrigen Ebenen aus 1,33 Monolagen. Die wellenförmige Erscheinung der oberen Atomlage bezieht sich dabei auf eine mögliche Erklärung, warum mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie oder auch RHEED eine 1×1 Rekonstruktion erscheint.

Neugebauer et al. nutzten die Methode der DFT-Rechnungen (DFT: density-functional theory) um ein Modell zu erstellen, welches beschreibt wie metallische Deckschichten neue Diffusionskanäle ermöglichen und somit die Diffusion der Adatome erheblich erleichtert [138]. Mit Hilfe dieses Modells, welches sie „adlayer enhanced lateral diffusion“ (AELD) nennen, ist es möglich zu erklären, wie Indium als Surfactant für das GaN-Wachstum dient. Das Resultat ihrer Berechnungen war eine Diffusionsbarriere von 0,7 eV für die Diffusion von Galliumatomen auf (0001)-GaN-Oberflächen im Vergleich zu lediglich 0,12 eV für die Diffusion auf einer Indiumdeckschicht. Für die Diffusion der Stickstoffatome fanden sie hingegen, dass es energetisch günstiger ist, unterhalb der Deckschicht zu diffundieren. Als Diffusionsbarrieren fanden sie 1,3 eV für die Diffusion auf (0001)-GaN und 0,5 eV für die Diffusion zwischen (0001)-GaN und der metallischen Indiumschicht. Eine Diffusionsbarriere für Stickstoffatome von 0,65 eV ist das Ergebnis von Xian-Qi et al., welche sich ebenfalls der DFT Methodik bedienten [136]. Allerdings schlossen sie die Diffusion zwischen den Deckschichten aus und betrachteten nur die Diffusion auf einer Galliumdeckschicht.

Ein experimenteller Nachweis einer sich während des Wachstums ausbildenden metallischen Deckschicht ist sehr schwierig und kann nur während des Wachstums-experimentes erfolgen, da durch das Abkühlen nach dem Wachstum, verschiedene Prozesse, wie die Formation zu Tröpfchen, nicht auszuschließen sind. Adelmann et al. nutzten den Verlauf der Intensität des RHEED-Beugungsreflexes nullter Ordnung während des homoepitaktischen Wachstums von GaN um die Oberflächenbedeckung mit Ga-Atomen zu ermitteln. In Verbindung mit vorangegangenen Adsorptionsmessungen [163] ermittelten sie vier Wachstumsregime, welche sich abhängig von der Substrattemperatur und dem Ga-Fluss etablieren. Ein nahezu identisches oszillatorisches Verhalten zeigte sich über einen weiten Bereich der

Ga-Flussraten. Dies wurde dem Aufbau einer 2,7 Monolagen starken, metallischen Galliumschicht zugeschrieben. Diese Deckschicht erwies sich als unabhängig von der vorangegangenen Wachstumsdauer und somit als sehr dynamisch. Einzelheiten zu diesen Untersuchungen können in [163, 164] und [165] nachgelesen werden. Einen weiteren experimentellen Nachweis einer aus mehreren Monolagen bestehenden Deckschicht lieferten Koblmüller et al. mit dem von ihnen entwickeltem Messverfahren der „line of sight“ Quadrupol-Massenspektroskopie [166]. Besagtes Verfahren ermöglicht eine Ratenmessung der direkt von der Oberfläche desorbierten Atomspezies. Details zum Messprinzip können in [167] und [168] nachgelesen werden. Zur Bestimmung der Ga-Deckschicht wurden kurze Ga-Pulse bestehend aus 0,25 ML Ga auf eine (0001)-GaN-Substratoberfläche gebracht. Gleichzeitig wurde das Desorptionssignal untersucht. Die maximale Desorptionsrate stieg bis zur elften Periode an, wonach sie dann auf einem konstanten Niveau verblieb. Aus diesem Experiment wurde auf eine Deckschicht bestehend aus 2,7 ML Ga geschlossen, welche identisch zu dem von Adelmann ermittelten Wert ist. Sobald die Deckschicht vollständig ist, schließt sich ein Akkumulationsregime an, welches zur Entstehung von Ga-Tröpfchen und zu einem konstanten Desorptionssignal führt. In weiteren Experimenten brachten Koblmüller et al. erneut Ga auf eine (0001)-GaN-Oberfläche und ließen es anschließend desorbieren. Dabei untersuchten sie vor allem den Abfall des Desorptionssignals nachdem die Tröpfchen aufgebraucht wurden. Integration des Signals ergab eine 2,4 ML starke Deckschicht. Dieser Wert stimmt gut mit dem von Northrup et al. [161] theoretisch ermitteltem Wert von 2,33 ML überein.

Auf Basis dieser Erkenntnisse soll nun auch das Wachstum der Indiumnitridinseln durch die Ausbildung einer Deckschicht, bestehend aus einer oder mehreren Lagen von Indiumatomen, beschrieben und erklärt werden. Hierzu wird zunächst von einer Wachstumstemperatur von 500°C ausgegangen.

Während des ersten Indiumpulses werden N_{Effusion} Indiumatome durch Effusion aus der Indiumzelle der Substratoberfläche hinzugefügt. Auf Grund der hohen Temperaturen, wird ein Teil $N_{\text{Desorption}}$ der Indiumatome wieder desorbieren. Die verbliebenen Atome ($N_{\text{Diffusion}}$) werden an der Oberfläche physisorbiert. Aufgrund dieser schwachen Bindung ist es den Atomen möglich auf der Oberfläche zu diffundieren. Hohe Diffusionslängen führen dazu, dass sich die Indiumatome über weite Strecken auf der Oberfläche bewegen können, sodass sie sich vorrangig an Stufenkanten bzw. Stufenecken und an Fehlstellen anlagern. Ursache dafür sind weitere Bindungsmöglichkeiten auf Basis der Physisorption. Im Verlauf der sich anschließenden Nitridierphase, wird der Großteil der Indiumatome ($N_{\text{Inkorporation}}$) mit dem Stickstoff zu Indiumnitrid reagieren und somit chemi-

sorbiert. Diese im Vergleich zur Physisorption starke Bindung verhindert weitestgehend ein Diffundieren des InN auf der Oberfläche. Somit bilden sich die ersten Keime für die später anwachsenden Inseln.

Während der folgenden Perioden entsteht aufgrund der hohen Temperaturen eine neue Indiumquelle. Die entstandenen Indiumnitridkeime (und später die Inseln) werden aufgrund des geringen Stickstoffpartialdruckes während des Indiumpulses teilweise dissoziiert. Dabei desorbieren die Stickstoffatome von der Oberfläche und die Indiumatome ($N_{\text{Dekomposition}}$) stehen wiederum dem Einbau zu Verfügung.

Im Verlauf des Wachstums entstehen immer größere Inseln, was bedeutet, dass auch immer mehr InN-Moleküle vor allem an den Rändern der Inseln dissoziieren können. Während also N_{Effusion} konstant bleibt, wächst $N_{\text{Dekomposition}}$ stetig an. Daraus folgt ein stetiger Anstieg der verfügbaren Indiumatome bis schließlich so viel Indium zur Verfügung steht, dass die gesamte Oberfläche mit einer Deckschicht bestehend aus einer oder mehrerer Indiumatomlagen benetzt ist.

Davon ausgehend, dass sich eine solche Indiumdeckschicht in ähnlicher Weise auf das Wachstum auswirkt, wie es bei einer Galliumdeckschicht bei dem GaN-Wachstum der Fall ist, ergeben sich folgende Konsequenzen:

- Verringerte Dekomposition[164]
- Erhöhte Desorption [166]
- Ein enormer Anstieg der Diffusionslängen [138].

Die verringerte Dekomposition ergibt sich dadurch, dass die Indiumdeckschicht bewirkt, dass der Partialdruck an In über der InN-Struktur sehr hoch ist. Für die Anzahl der Atome $N_{\text{Dekomposition}}$ bedeutet das zunächst eine Sättigung auf einen konstanten Wert. Mit fortschreitender Koaleszenz der Inseln und der damit verbundenen geringeren Fläche (Seitenfacetten verschwinden), schließt sich eine Reduktion der Dekompositionsrate an.

Auf der Deckschicht auftreffende In-Atome sind dort weniger stark gebunden als auf den GaN- oder InN-Oberflächen. Die Folge ist ein Anstieg der Desorptionsrate und somit ein wachsendes $N_{\text{Desorption}}$. Gleichzeitig wirkt sich die schwächere Bindung auf die Diffusionslängen aus. Die Indiumatome sind nun in der Lage, je nach Substrattemperatur, Distanzen von mehr als 100 μm zu überbrücken. Als Beleg dafür soll die Abbildung 6.39 (a) dienen, bei der es sich um eine REM-Aufnahme einer InN-Schicht handelt, welche bei 520°C gewachsen wurde. Die eingezeichneten Kreise messen einen Radius von 130 μm . Auch die Größe der Tropfen (Abb.6.39 (b)) spricht dafür, dass Material aus einem großen Raum gesammelt wird.

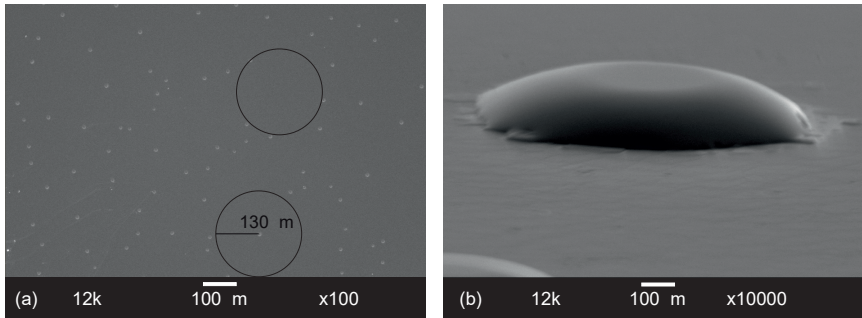


Abbildung 6.39.: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer mit Indiumtröpfchen (helle Punkte) belegten Oberfläche. Die Distanz zwischen den Tröpfchen beträgt hier bis zu 130 μm . In (b) ist ein einzelner Tropfen zu sehen [128].

Anhand der Probenreihe **A** wurde festgestellt, dass zwischen den InN-Inseln das unbewachsene GaN-Template fortbesteht. Dies ist eine Folge des bei den hohen Temperaturen geringen Haftkoeffizienten der Indiumatome auf der (0001)-GaN-Oberfläche. Eine weitere Folge daraus sind die hohen Diffusionslängen der Indiumatome, durch den Abstand der Inseln können diese als größer als 100 nm angenommen werden. Da die Terrassenbreiten bei einem Standardfehlschnitt der genutzten Templates ebenfalls in diesem Bereich liegen, werden Stufenkanten als Nukleationsplätze dienen. Dies wird auch tatsächlich beobachtet. In Abbildung 6.40 ist ein Beispiel dazu dargestellt. Zu sehen sind AFM-Aufnahmen der Probe A_3 , wobei in (a) die Bildeinstellungen so gewählt wurden, dass nur das Substrat zu erkennen ist. Dadurch lassen sich die Stufen etwas hervorheben. Die weißen Linien in (b) sollen den Verlauf einzelner Stufen darstellen. Deutlich ist zu sehen, dass einige Inseln genau diesen Verlauf als Grenze aufweisen. Dies ist erneut angedeutet durch einen schwarzen Balken entlang der auffälligen Struktur in Abbildung 6.40 (c). Einen weiteren Effekt, welchen die Stufen mit sich bringen, ist bedingt durch die Ehrlich-Schwöbel-Barriere. In Abbildung 6.40 (d) ist durch einen schwarzen Pfeil eine Stufe markiert. Aufgrund des helleren Kontrastes in Richtung des unteren Bildrandes verläuft die Stufe in dieser Richtung nach oben. Die Kante der Insel befindet sich hier auch auf der Oberseite der Stufe. Dies spiegelt den Effekt der Ehrlich-Schwöbel Barriere sehr gut wider [103]. Eine umfangreiche Arbeit zu diesem Thema ist in der Dissertation von N. A. K. Kaufmann zu finden [169].

Die Resultate der Probenreihe **D** zeigen darüber hinaus, dass es vor allem auch Versetzungen sein müssen, die zur Keimbildung beitragen. Untersuchungen des

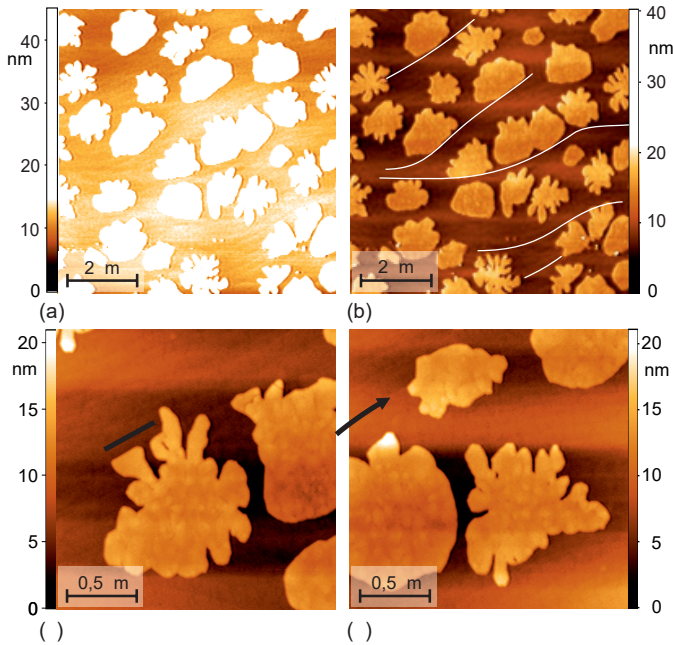


Abbildung 6.40.: AFM-Aufnahmen der Probe A3 mit verschiedenen Höhengskalen zur Veranschaulichung des Stufenverlaufes. Die weißen Linien der rechten Abbildung sollen diesen verdeutlichen.

Wachstums von Quantenpunkten ergaben, dass diese bevorzugt an Durchstoßversetzungen an der Oberfläche des GaN anwachsen [170, 171, 172]. Es zeigte sich in diesen Untersuchungen jedoch auch, dass vor allem reine Stufenversetzungen und weniger solche mit einem Schraubenanteil als Keime dienen. Qian et al. und Tarsa et al. wiesen in ihren Veröffentlichungen nach, dass die Nukleation an Schraubenversetzungen bzw. Versetzungen mit wenigstens einem Schraubenanteil zum spiralförmigen Wachstum des GaN führt [158, 173]. Auch für Indiumnitrid ergab sich ein enger Zusammenhang zwischen Schraubenversetzungen und spiralförmigem Wachstum [174]. Die mittlere Inseldichte der Proben A₂ bis A₆ beträgt $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Verglichen mit der Versetzungsichte der verwendeten Templates, die Bereich von $(1-2) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ liegt, ist die Inseldichte um etwa eine Größenordnung geringer.

Dass Versetzungen eine große Rolle spielen, zeigen auch die Versuche auf verschie-

denen Substraten. Bei dem Wachstum auf Saphir werden weder Spiralen noch dendritisches Wachstum beobachtet. Zusätzlich ist die Inseldichte sehr klein. Als Ursache dafür könnte das Fehlen von Versetzungen auf dem reinen Saphirsubstrat in Frage kommen. Dem Wachstum auf MOVPE GaN-Templates ähnlicher sieht das Ergebnis aus, wenn die Saphiroberfläche vor dem InN-Wachstum nitridiert und somit mit einer AlN-Schicht bedeckt wird. Durch die Gitterfehlانpassung entstehen Versetzungen, welche als Keime für die Inseln dienen können. Dies erklärt die größere Inseldichte auf diesem Substrat. Auch Spiralen sind zu erkennen, was auf die Entstehung von Versetzungen mit einem Schraubenanteil während der Nitridierung zurückzuführen ist. Weiterhin zeigt sich bei dem Wachstum auf GaN-Pseudosubstraten eine weitaus geringere Dichte an spiralförmigen Inseln. Jedoch ist die generelle Inseldichte vergleichbar mit den Resultaten auf MOVPE GaN, was zunächst widersprüchlich erscheint. Genauer betrachtet ist aber die Oberfläche der HVPE Pseudosubstrate wesentlich unebener als die der MOVPE Templates. Da auch Stufenkanten als Keime dienen, ist die Erklärung der großen Inseldichte hier zu finden. Zur Veranschaulichung dient die Abbildung 6.41 in der eine Gegenüberstellung der beiden Substratmaterialien sowie Höhenprofile über die gesamte Breite der Substrate (entlang der Pfeile in den AFM-Mikrobildern) dargestellt sind. Je größer das Gefälle bzw. die Kantenhöhe, desto größer ist die zu überwindende Barriere für die an der Oberfläche diffundierenden Atome. Zusätzlich ist durch das große Gefälle die Stufenzahl lokal stark erhöht, was ebenfalls zu dem Einfang von Adatomen führen kann.

Die Annahme, dass sich durch die alternierenden Quellflüsse ein ständiger Wechsel zwischen stickstoffreichem und indiumreichem Regime vollzieht, ist nur richtig für die ersten Perioden. Während der Anfangsphase des Wachstums findet der Einbau der Indiumatome in InN stets im stickstoffreichem Regime statt. Sobald sich die metallische Indiumschicht ausgebildet hat, fährt das Wachstum auch während des Stickstoffpulses im metallreichen Regime fort. Die Konsequenz daraus ist eine Änderung des V/III-Verhältnisses und damit der Wachstumsraten an bestimmten Facetten, ähnlich wie es Sun et al. anhand von Geschwindigkeitsdiagrammen beim SAG-Wachstum von GaN gezeigt haben [143]. Unter den Wachstumsbedingungen wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, ändert sich nach Ausbildung der metallischen Deckschicht vor allem die Wachstumsgeschwindigkeit in c-Richtung. Die Folge ist die Nahezu konstante Höhe und das sich anschließende laterale Wachstum.

Dass der Flächeninhalt der Inseln mit steigender Anzahl der Perioden zunimmt, ist selbsterklärend, da ja mit jedem Puls mehr Indium für das Inselwachstum zur Verfügung steht. Sobald die Inseln groß genug sind oder die Übersättigung an

Indiumatomen zu groß wird, schließt sich die Akkumulation des überschüssigen Indiums in Form von Tröpfchen an. Sobald die Tröpfchenbildung einsetzt, wird die Einbaueffizienz des Indiums drastisch reduziert, da diese freie Indiumatome einfangen.

Aus den Winkeln zwischen Substrat und Inselkanten sowie der Orientierung der Kanten gegenüber des Substrates lässt sich schließen, dass das Indiumnitridwachstum vor allem an den $\langle 1\bar{1}0l \rangle$ - und $\langle 11\bar{2}l \rangle$ -Facetten stattfindet. Deutlich häufiger scheinen die Facetten der $\langle 1\bar{1}0l \rangle$ vorzukommen, was nach Wulff vermuten lässt, dass die höheren Wachstumsgeschwindigkeiten unter den Standardbedingungen an den Facetten der $\langle 11\bar{2}l \rangle$ -Familie zu finden sind. Eine genaue Bestimmung der Facetten ist mit dem genutzten AFM-Aufbau nicht möglich. Hinzu kommt, dass die Inseln nicht alle zu 100% gleich orientiert sind. Tatsächlich sind die Inseln zueinander um kleine Winkel verdreht. Da die Inseln der Probe A₁ bereits nahezu die Durchschnittshöhe erreicht haben, ist anzunehmen, dass sich auch die Deckschicht bereits nach 10 Perioden aufgebaut haben muss. Da pro Periode etwa ein

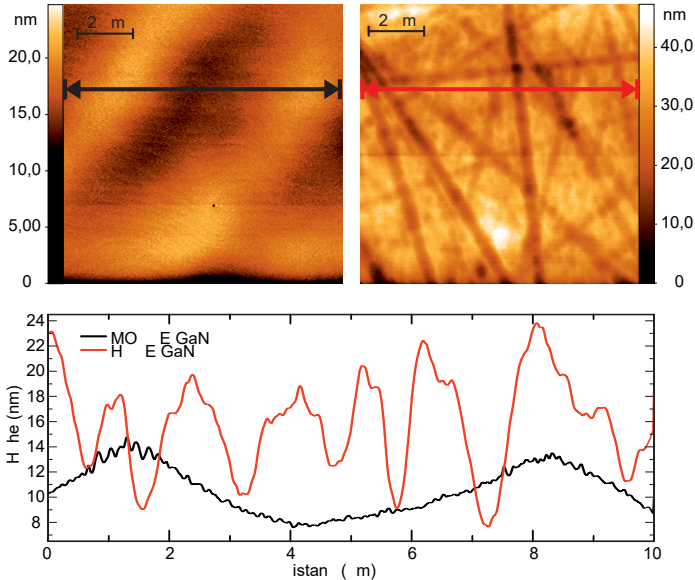


Abbildung 6.41.: AFM-Aufnahmen eines MOVPE GaN-Templates (links) sowie eines HVPE GaN-Pseudosubstrates (rechts). Darunter sind Höhenprofile entlang der in den AFM-Bildern eingezeichneten Pfeile dargestellt.

Drittel der Oberfläche mit Indiumatomen bedeckt wird und somit nach 10 Perioden 3,3 Monolagen aufgebracht wurden, ist die Ausbildung einer Deckschicht nach so kurzer Zeit keineswegs unwahrscheinlich. Vereinbar mit dieser Annahme sind die Intensitätsverläufe des nullten RHEED-Beugungsreflexes, wie sie anhand der Probe B₃ gemessen wurden (siehe Abbildung 6.9). Wie in Kapitel 6.1.2 bereits angedeutet, kann dieser Abfall der Intensität der Ausbildung der metallischen Deckschicht zugewiesen werden. Durch die Oszillationen, hervorgerufen durch das periodische Öffnen und Schließen der Plasmablende, kann abgezählt werden nach wie vielen Perioden eine signifikante Deckschicht vorhanden ist. Der anfänglich starke Abfall der Intensität bei Probe B₃ verläuft über sieben Perioden. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich eine metallische Deckschicht bereits mit den ersten Perioden ausbildet. Unter der Annahme die Inseln dissoziieren vollständig, entsprechen sieben Perioden einer Deckschicht von etwa 2,3 ML. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Betrachtungen von Northrup et al. (2,33) und Koblmüller et al. (2,4) überein [161, 166].

Anhand der Probenreihe **B** wurde festgestellt, dass sich die Oberflächenmorphologie zwischen 470°C und 480°C drastisch ändert. Diese drastische Änderung kann auch hier auf die Ausbildung der Indiumschicht zurückgeführt werden. Eine metallische Atomlage kann sich nur ausbilden, wenn die Einbaueffizienz der Indiumatome in die InN-Schicht kleiner als 1 ist. Bei 480°C ist die Dekompositionsrate der entstehenden Indiuminseln bereits ausreichend groß, um pro Periode eine signifikante Indiumquelle darzustellen. Während der Indiumpulse, wenn also der Stickstoffpartialdruck gering ist, dissoziieren die Inseln teilweise. Anders als der Stickstoff, welcher von der Oberfläche desorbiert, verbleibt das Indium auf der Oberfläche und trägt zur Ausbildung der Deckschicht bei. Bei 470°C und darunter ist die Dekompositionsrate zu gering und die Einbaueffizienz zu hoch um eine ausreichend große Indiumquelle darzubieten. Somit bleibt das Wachstum während der Stickstoffpulse im N-reichen Regime. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur auf 500°C hat zur Folge, dass der Oberflächenanteil der Indiumnitridinseln wieder abnimmt. Dies kann auf die erhöhte Desorption zurückgeführt werden. Es entsteht zwar eine metallische Indiumschicht auf der Oberfläche, ankommende Indiumatome sind auf dieser jedoch schwächer gebunden, sodass die Desorption unterstützt ist und folglich weniger Atome zur Verfügung stehen.

Eine zusammenfassende Darstellung zeigt die Abbildung 6.42. Die Raten für die Desorption sowie für die Dekomposition sind dabei der Veröffentlichung von Galinat et al. entnommen [25]. Die blaue Linie resultiert aus der einfachen Raten-gleichung

$$N_{\text{Oberfläche}} = N_{\text{Effusion}} + N_{\text{Dekomposition}} - N_{\text{Desorption}} \quad (6.1)$$

Da bei Temperaturen unterhalb 470°C sowohl die Dekompositionsrate als auch die Desorptionsrate vernachlässigbar klein sind, entspricht die Teilchenrate der Effusionsrate der Indiumzelle. Mit dem Einsatz der Dekomposition steigt die Teilchenrate der an der Oberfläche befindlichen Atome bis zu einer Temperatur von 520°C an. Anschließend wird die Desorption dominant und die Teilchenrate nimmt drastisch ab. Die Dominanz der Desorption begründet sich zum einen durch den stärkeren Anstieg der Kurve und zum anderen in der Tatsache, dass die Dekomposition durch die Menge des vorhandenen Materials begrenzt ist. Es kann nicht mehr InN dissoziieren als vorhanden ist. An dieser Stelle soll auch noch erwähnt werden, dass die Dekomposition erst einsetzen kann, wenn bereits InN-Inseln entstanden sind.

Die vertikale gestrichelte Linie in dem Diagramm markiert die Temperatur ab der kein Wachstum mehr möglich ist, da ab diesem Bereich die Desorption dominiert.

Eingezeichnet sind zusätzlich Punkte bei den Temperaturen, bei denen die Proben der Serie B gewachsen wurden. Würden die vom Thermoelement ausgegebenen Temperaturen der Wirklichkeit entsprechen, so würde der verringerte InN Oberflächenanteil der Probe B_5 nicht erklärt werden können. Stattdessen kann dieses Diagramm als eine Art Temperaturkalibrierung dienen. Die Beobachtungen der Temperaturabhängigkeit des Wachstums können dagegen sehr gut erklärt werden, wenn die wahren Temperaturen etwa um 27°C zu höheren Temperaturen verschoben sind (grüne Punkte in Abbildung 6.42). Allerdings ist das nur unter Vorbehalt möglich, da in diesem Fall vorausgesetzt werden muss, dass die von Gallinat et al. gemessenen Temperaturen der Realität entsprechen, da die Desorptions- und Dekompositionsdaten an deren System gemessen und hier übernommen wurden.

Auch die Unterschiede, die sich ergeben wenn das Wachstum unter extrem stickstoffreichen oder extrem metallreichen Bedingungen stattfindet, können durch die

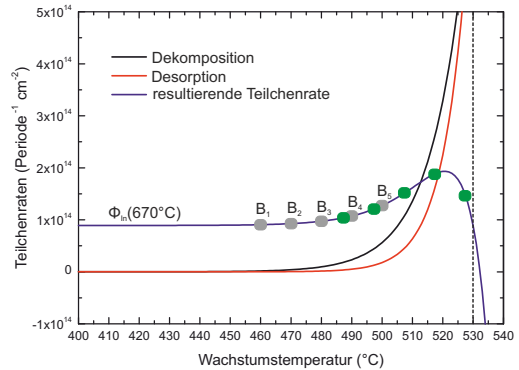
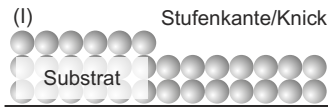


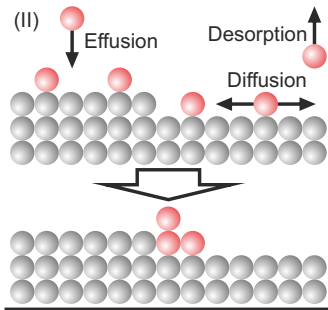
Abbildung 6.42.: Dargestellt sind die Raten für die Dekomposition, Desorption sowie der daraus resultierende „Indiumfluss“ bei einer Effusionszellentemperatur von 670°C .

Ausbildung einer metallischen Indiumschicht erklärt werden. Während sich diese Schicht unter metallreichen Bedingungen schnell ausbildet, wodurch schon frühzeitig die Diffusionsraten so groß werden dass auch die Akkumulation zu Tröpfchen früher stattfindet, kann sie sich unter stickstoffreichen Bedingungen nicht ausbilden, da sämtliches Indium während der Stickstoffpulse nitridiert wird.

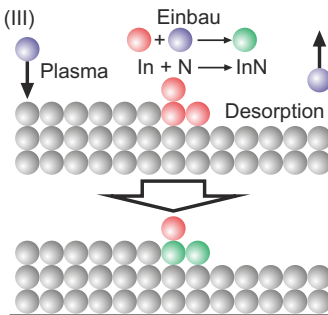
Anhand der folgenden Abbildungen soll nun ein Modell vorgestellt werden, welches das Wachstum der Inseln erklärt und beschreibt.



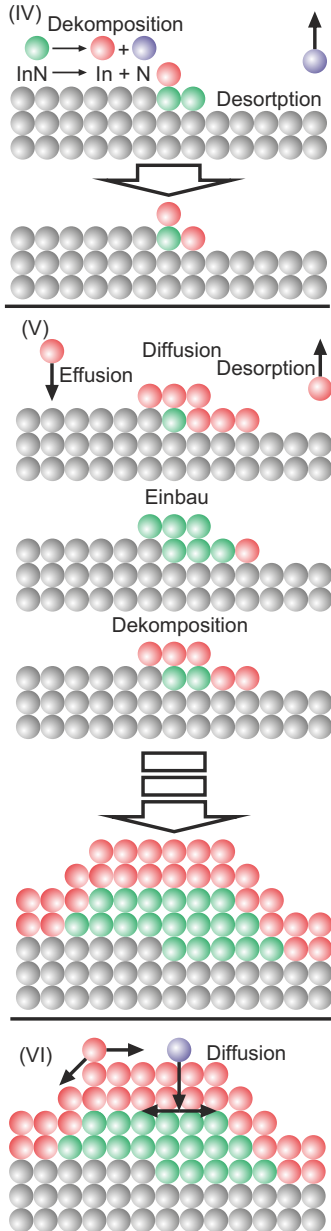
Die Abbildung zeigt lediglich ein Modell des Substrates, welches für die folgenden Mechanismen als Grundlage dient.



Während des ersten Indiumpulses werden N_{Effusion} Indiumatome auf die Oberfläche gebracht. Aufgrund der hohen Temperaturen wird ein Teil ($N_{\text{Desorption}}$) wieder desorbieren. Die übriggebliebenen Atome diffundieren auf der Oberfläche bis ihre kinetische Energie aufgebraucht ist. Wahrscheinlich ist dabei, dass sie sich an einer Stufe oder einer Versetzung anlagern.



Die sich anschließende Nitridierphase führt nun dazu, dass die auf der Oberfläche befindlichen Indiumatome mit dem Stickstoff zu InN reagieren und somit zu den ersten Keimen für die späteren Inseln werden. Die Rate dieser Reaktion ($N_{\text{Inkorporation}}$) ist temperaturabhängig und wird mit steigender Temperatur geringer.



Ebenfalls temperaturabhängig ist die Dekomposition. Mit der Rate $N_{\text{Dekomposition}}$ werden einige der In-N Bindungen aufgebrochen, sodass eine zweite In-Quelle, die Inseln selbst, entsteht. Der freiwerdende Stickstoff desorbiert dabei von der Oberfläche.

Es entsteht eine Art Kreislauf bestehend aus Effusion, Inkorporation, Dekomposition und Desorption. Dabei bleibt nur die Effusionsrate N_{Effusion} konstant. Alle übrigen Raten sind abhängig von den Inselgrößen und von der Ausbildung der metallischen Deckschicht. Die Deckschicht schränkt die Dekomposition ein und verstärkt die Desorption. Sind die Inseln groß genug, dass es zur Koaleszenz kommt, wird die Einbaurrate eingeschränkt und es entstehen metallische Indiumtröpfchen (nicht skizziert).

Schon nach wenigen Pulsen haben sich die ersten Inselkeime sowie die Deckschicht ausgebildet. Während die In-Atome auf der Oberfläche der Deckschicht diffundieren, gelangen die Stickstoffatome unterhalb dieser und diffundieren zwischen Oberfläche und Deckschicht.

6.4. Simulation

Da es der Stand der heutigen Technologie noch nicht erlaubt das Wachstum in-situ und auf atomarer Ebene zu beobachten, wurde an dieser Stelle auf das Prinzip der Monte-Carlo-Simulation zurückgegriffen. Dabei ist auf der Basis des in dem vorangegangenen Kapitel vorgestellten Modells eine Computersimulation generiert worden. Ziel dieser Simulation war es, das besagte Modell zu unterstützen oder es zu falsifizieren. Hierbei steht das Wechselspiel zwischen Indiumeffusion, Reaktion zu InN (In-Einbau), Dekomposition und Desorption im Vordergrund. Vernachlässigt wurde in diesem Zusammenhang der Einfluss der Verspannung sowie die Auswirkungen von Versetzungen auf die Gestalt (Typ A, B oder C) der entstehenden Inseln. Bevor die Ergebnisse vorgestellt werden, soll grob der Ablauf des Programms aufgezeigt werden.

6.4.1. Das Simulationsprogramm

Das in Abbildung 6.43 dargestellte Blockdiagramm zeigt die Struktur des in C++ geschriebenen Programms mit dessen elementaren Schleifen. Sämtliche Blöcke dieses Diagramms sind detailliert in Anhang B geschildert. Zum besseren Verständnis erfolgt an dieser Stelle trotzdem eine kurze Beschreibung.

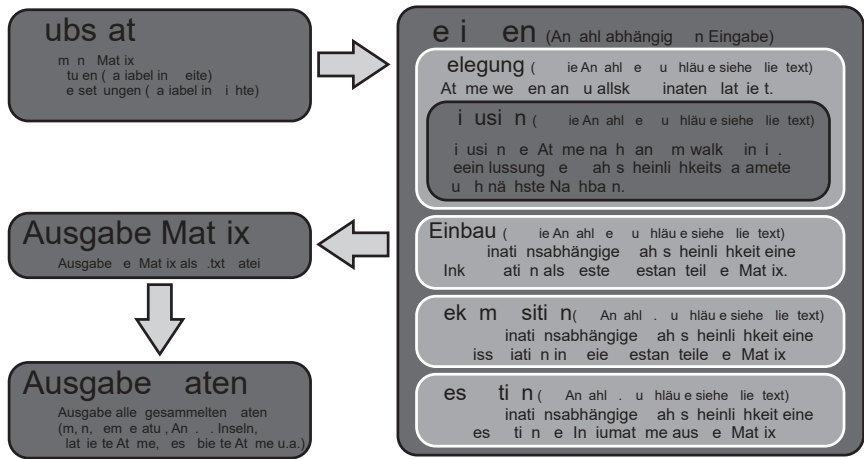


Abbildung 6.43.: Blockdiagramm zur Darstellung des Programmablaufs der Simulation. Jeder Block entspricht dabei einer Schleife im Programm.

Zunächst wird das Substrat konstruiert, wobei eine $m \times n$ Matrix erstellt wird. Im Unterschied zu Wurtzitstruktur erfolgt die Simulation anhand eines kubischen Systems. Ist die Substrat-Matrix erstellt, folgt die eigentliche Monte-Carlo-Simulation. Eine Schleife über der Anzahl der Perioden enthält bis auf die Ausgabe sämtliche Subroutinen. Die erste dieser Subroutinen ist die Belegung. Dabei handelt es sich um eine Programmschleife über der Anzahl der Atome. Es werden nacheinander n_{Atome} Zufallszahlen erstellt, welche die Koordinaten des ankommenden Atoms markieren. Sobald geeignete Koordinaten gefunden sind, (Versetzungen werden ausgeschlossen) folgt die Diffusion des einzelnen Atoms. Auf Prinzip eines Zufallsweges (engl. random walk) kann das Atom, abhängig von der eingegebenen Temperatur, n_{steps} Schritte weit gehen, bevor die nächsten Zufallskordinaten ermittelt werden und ein weiteres Atom hinzugefügt wird. Sind alle Atome dieser Periode (abhängig von der Eingabe der Effusionszellentemperatur) platziert, erfolgt der Einbau. Hierzu werden erneut nacheinander n_{N} Zufallskordinaten ermittelt, an denen Stickstoffatome platziert werden. Auch diese bewegen sich dann auf der Basis von Zufallswegen auf dem virtuellen Substrat. Ist die Anzahl ihrer Schritte erreicht und befindet sich an dieser Stelle ein Indiumatom, so wird dieses Atom in ein Inselmolekül umgewandelt. Befindet sich kein Indiumatom an den Koordinaten, ändert sich dort nichts (simuliert die Desorption des N-Atoms). Ist diese Subroutine abgeschlossen, folgt die Dekomposition, in der je nach eingegebener Substrattemperatur, n_{Dekomp} Inseln von der Oberfläche entfernt werden. Die zurückbleibenden Atome werden dabei zu einem Reservoir hinzugefügt und zu der Anzahl der n_{Atome} der nächsten Periode addiert. Als letzte Subroutine erfolgt die Desorption, bei der, abhängig von der Temperatur, n_{desorb} Indiumatome von der Oberfläche entfernt werden. Ist die Periodenschleife abgeschlossen, erfolgt die Ausgabe zweier Dateien. Zum einen wird zur grafischen Darstellung die Matrix ausgegeben und zum anderen ein Datenblatt mit Informationen über den Verlauf des Programms.

6.4.2. Simulationsergebnisse

Abbildung 6.44 zeigt eine Serie von Oberflächen, die mit aufsteigender Anzahl an Perioden simuliert wurden. Die Wachstumstemperatur, bei der die Simulationen durchgeführt wurden, betrug in jedem Fall 480°C . Zu sehen ist, wie auch im Experiment, dass mit zunehmender Anzahl der Perioden, der Flächenanteil der Indiumnitridinseln zunimmt. Die Gräben, die bis hinunter zum Substrat reichen, wie sie im Experiment beobachtet wurden, sind hier nur teilweise zu sehen. Die Ursachen hierfür sind die drei wesentlichen Annahmen und Vereinfachungen der

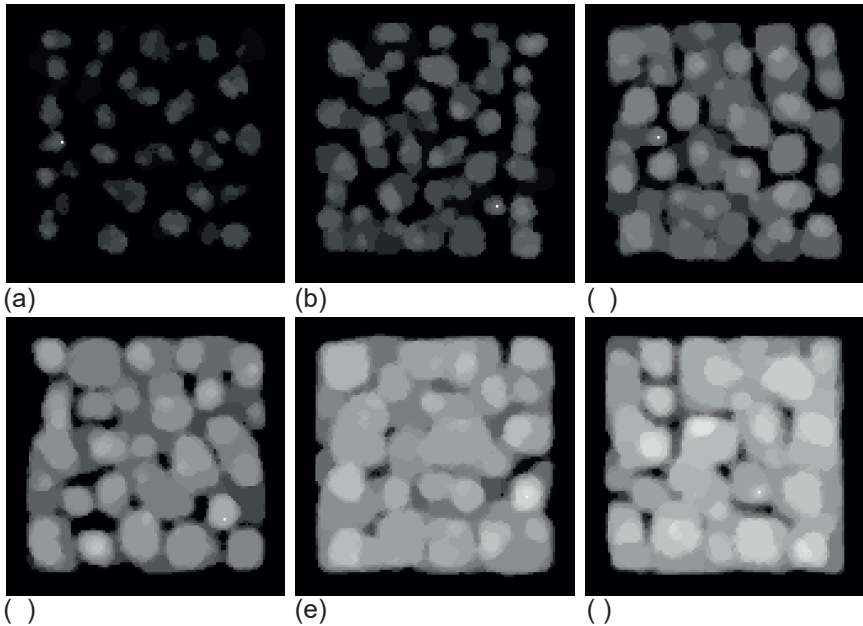


Abbildung 6.44.: Abgebildet sind Simulationsergebnisse der Oberflächen wie sie von (a) nach (f) in 10, 20, 40, 60, 80 und 100 Perioden berechnet wurden.

Simulation:

- Vernachlässigung der Verspannung
- keine Beeinflussung der Inselgestalt durch Charakter der Versetzungen
- kubisches Materialsystem.

Trotz dieser Annahmen sind die Ergebnisse der Simulation vergleichbar mit den Ergebnissen der Wachstumsexperimente der Probenserie **A** und zeigen eine große Übereinstimmung.

Eine weitere Serie von Simulationsergebnissen ist in Abbildung 6.45 dargestellt. Diese Serie zeigt den Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Simulationsergebnisse. Die Angabe der Temperatur dient im Folgenden lediglich einer groben Orientierung. Um die genauen Temperaturen bestimmen zu können, bedarf es der Kenntnis sämtlicher Bindungsenergien. Angefangen bei 350°C, wo sich eine recht raue und feinkörnige Struktur zeigt, beginnt sich diese mit steigender Temperatur

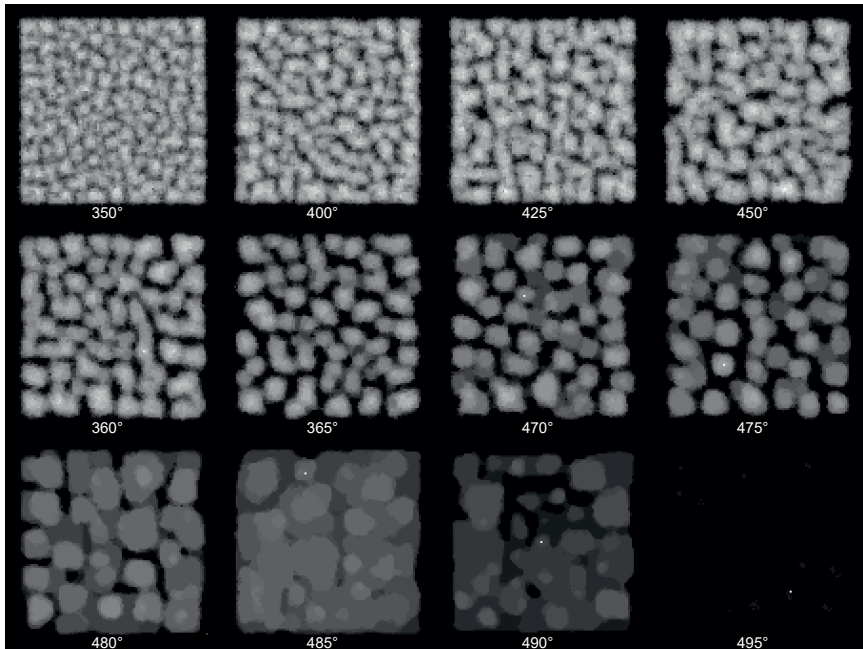


Abbildung 6.45.: Die Abbildung zeigt eine Reihe von Simulationsergebnissen bei steigender Temperatur.

zu größeren Flächen und sehr glatten Oberflächen zu entwickeln. Der Höhepunkt dieser Entwicklung ist in der Abbildung bei 485°C zu sehen. Anschließend nimmt der InN-Flächenanteil wieder ab, sodass bei 495°C nahezu keine InN-Inseln zu sehen sind. Verglichen mit dem Experiment (Probenserie **B**) spiegeln auch diese Ergebnisse die Realität recht gut wieder. Einschränkungen sind zum einen zu finden, wenn die Inseldichte der Probe B_2 betrachtet wird. Ein solcher Effekt der drastischen Reduzierung der Inseldichte sowie der Anstieg der Höhe wird in der Simulation nicht beobachtet. Eine mögliche Ursache dieser Diskrepanz ist der Einfluss der Verspannung und damit verbunden ein Wachstum nach Stranski-Krastanov. Darüber hinaus sind die Temperaturen im Vergleich zu den Experimenten zu geringeren Werten verschoben. Vergleicht man die Temperaturen bei der die Dominanz der Desorption einsetzt, mit den in Kapitel 6.3 anhand von Abbildung 6.42 gewonnenen Erkenntnissen, so müsste die Simulationstemperatur um etwa 37°C höher sein.

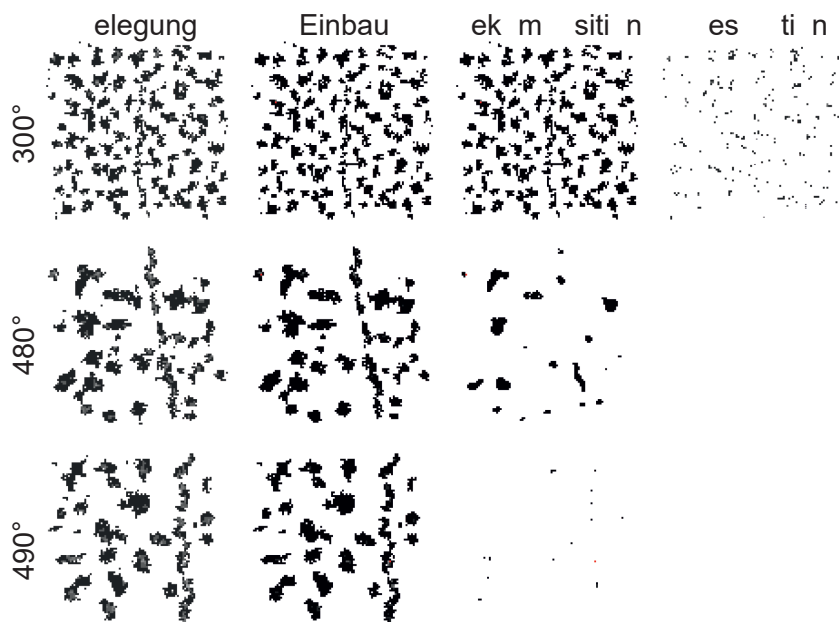


Abbildung 6.46.: Die Abbildung zeigt die Ausgabe der Simulation nach jeder Subroutine (Schleife) bei 300°C, 480°C und bei 490°C.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Temperatur auf das simulierte Wachstum der Inseln sind in Abbildung 6.46 die einzelnen Teilschritte der Simulation nach der jeweilig ersten Periode bei 300°C, 480°C und 490°C in tabellarischer Form dargestellt. Da bei 300°C keine signifikante Dekomposition vorherrscht, ergeben sich in den einzelnen Bildern auch keine großen Unterschiede. In der Spalte zur Desorption sind bei 300°C die Atome zu sehen, die nicht eingebaut wurden. Bei 480°C ist ein wesentlicher Unterschied zwischen Einbau und Dekomposition zu sehen. Interessant ist, dass die Anlagerung entlang der Stufe, wie sie in den Bildern zur Belegung und zum Einbau zu sehen ist, nach der Dekomposition kaum noch zu erkennen ist. Dies liegt an der verringerten Koordination der Atome an diesen Positionen. Zwar befinden sich die Atome an den attraktiven Stufenkanten, allerdings bedeutet das nicht zwangsweise, dass dadurch auch die Koordination höher ist. Am höchsten ist diese innerhalb einer Kugel (oder im 2D-Fall innerhalb eines Kreises). Durch die längliche Form entlang der Stufen ergeben sich

auch mehr Angriffspunkte für die Dekomposition und Desorption. Letztere ist bei 480°C bereits so Fortgeschritten, dass nach den ersten Periode keine Atome auf der Oberfläche zurückbleiben. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Simulation bei 490°C . Einziger Unterschied ist, dass die Dekompositionsrate höher ist, wodurch weniger Insel-Moleküle auf der Oberfläche zurückbleiben.

Abschließend ist in Abbildung 6.47 die Skalierbarkeit der Simulation dargestellt. In der Abbildung ist die Simulation des Wachstums bei 485°C , fünfzig Perioden und drei verschiedenen Matrixgrößen dargestellt. In allen drei Abbildungen sind die sich ergebenden Strukturen vergleichbar. Somit ist die Skalierbarkeit gegeben.

Da die vorgestellten Ergebnisse der Simulation den experimentellen Resultaten sehr nahe kommen, kann dies als eine Bestätigung des in Kapitel 6.3 vorgestellten Wachstumsmodells angesehen werden.

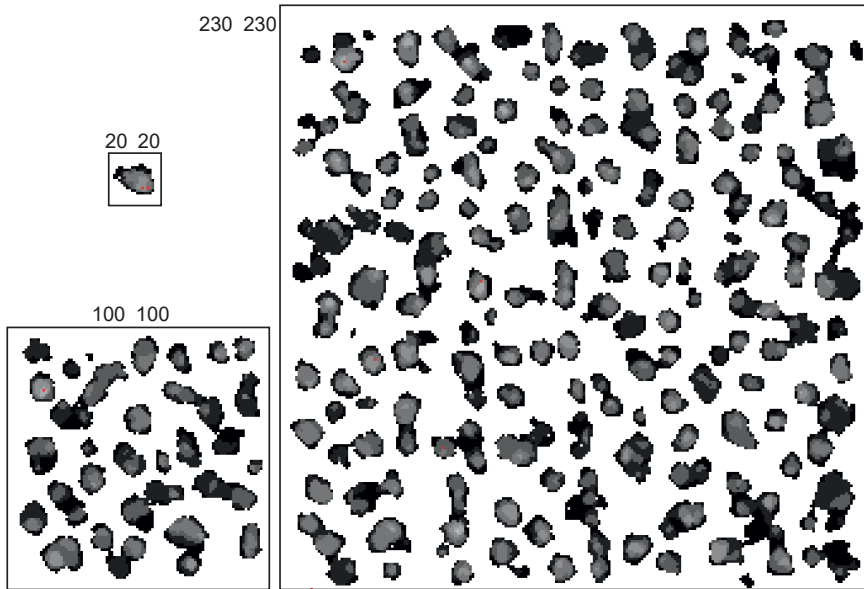


Abbildung 6.47.: Die Abbildung zeigt drei Simulationsergebnisse bei verschiedenen Matrixgrößen.

7. Wachstum von GaInN

Die ternäre Verbindung Galliumindiumnitrid wird unter anderem zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen wie LEDs und LDs verwendet. Insbesondere die aktiven Zonen aber auch die Barrieren zwischen den Quantenfilmen solcher Strukturen bestehen aus diesem Material. In Kapitel 2.1.3 wurde bereits auf die variable Bandlücke, welche abhängig vom Verhältnis Ga/In ist, eingegangen. Genau diese Variabilität macht dieses Materialsystem so interessant. Wie ebenfalls schon erwähnt, ist die Realisierung von Strukturen beliebiger Konzentration mit einigen erheblichen Schwierigkeiten verbunden. In diesem Kapitel wird zunächst auf das konventionelle Wachstum und den damit verbundenen Limitierungen hinsichtlich des In-Einbaus eingegangen. Anschließend wird die Anwendbarkeit des Doppelpuls-Verfahrens auf das Wachstum von GaInN beleuchtet.

7.1. Konventionelles Wachstum

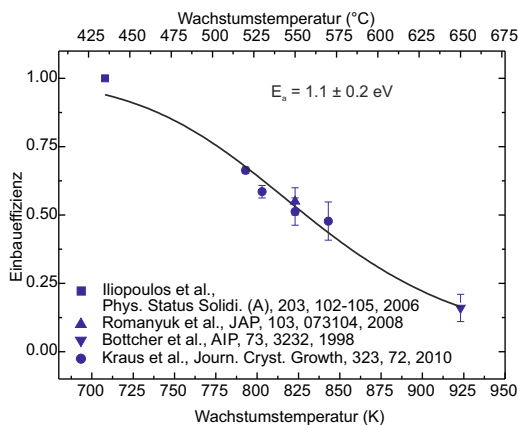


Abbildung 7.1.: Einbaueffizienz von In in GaInN in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur.

Das in Abbildung 2.5 dargestellte Wachstumsdiagramm der Gruppe-III-Nitride zeigt die Verläufe von Desorptions- und Dekompositionskurven der binären Verbindungen. Für das Wachstum des ternären GaInN ergeben sich daraus einige Konsequenzen. Auf Grund der niedrigen Aktivierungsenergien sowohl für die Desorption als auch für die Dekomposition beim InN, kann das Wachstum nur bei relativ geringen Temperaturen stattfinden. In

Verbindung mit Ga verschieben sich beide Kurven zwar in Richtung höherer Temperaturen, die für Galliumnitrid üblichen 700°C können jedoch nicht realisiert werden. Das in Abbildung 7.1 dargestellte Diagramm zeigt die Effizienz des In-Einbaus in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Bei der Erstellung dieses Diagramms wurde sowohl auf selbst durchgeführte Experimente als auch auf Daten aus der Literatur zugegriffen. Nach diesem Diagramm werden bei 600°C lediglich 30% des angebotenen Indiums in eine entsprechende GaInN-Schicht eingebaut. Ein dies kompensierendes Überangebot an In würde nicht zu den gewünschten Konzentrationen sondern zu einer Akkumulation der Indiumatome zu Tröpfchen oder Cluster innerhalb der Schicht führen. Während somit bei tiefen Temperaturen der In-Gehalt in einfacher Weise über das Ga/In Verhältnis gesteuert werden kann, ist die Wachstumstemperatur bei hohen Werten ein limitierender Faktor. Bei tiefen Temperaturen hingegen leiden die strukturellen Eigenschaften infolge der reduzierten Mobilität der ankommenden Atome. Dies hat ein Aufrauen der Oberfläche bzw. der Wachstumsfront sowie den Einbau von Gitterfehlern zur Folge.

Zur Untersuchung des In-Einbaus in Abhängigkeit vom Flussverhältnis $\Phi_{\text{In}}/(\Phi_{\text{Ga}} + \Phi_{\text{In}})$ wurde die Probenserie **E** untersucht. Die Probenparameter der einzelnen Proben, welche alle im stickstoffreichem Gebiet gewachsen wurden, können der Tabelle 7.1 entnommen werden. Zentrales Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Der Verlauf des Indiumgehaltes parallel zur 100% - Linie deutet darauf hin, dass der Indiumeinbau nicht vom Fluss abhängt. Auch Fabien et al. kommen in ihren Untersuchungen auf dieses Ergebnis. Allerdings finden sie keine Verschiebung entlang der y-Achse [175]. Da die untersuchten Proben bei Fabien et al. bei tieferen Temperaturen im Bereich von 360-450°C und nicht wie hier bei 520°C gewachsen wurden, ist

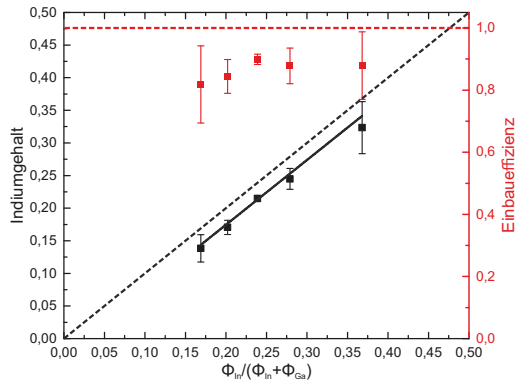


Abbildung 7.2.: Aufgetragen ist die durch XRD-Analyse ermittelten In-Konzentrationen sowie die Einbaueffizienz über den Flussverhältnissen. Die gestrichelten Linien stellen als „guide to the eye“ die Verläufe für 100 prozentigen In-Einbau dar.

Tabelle 7.1.: Wachstumsparameter für die Proben der Probenserie **E**.

Probe	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
$\Phi_{\text{In}}/\Phi_{\text{Ga}}$	0,14	0,18	0,22	0,27	0,41
In Konzentration	13,8	17,9	21,0	24,5	29,0
Schichtdicke	26,0	26,6	28,4	31,2	–
Relaxation	(3,8±2)%	(4,5±2)%	(-1,7±2)%	(10,5±2)%	(36±2)%
Wachstumsparameter für sämtliche Proben					
Wachstumstemperatur	520°C				
Plasmaleistung	490 W				
Kammerdruck	$8,8 \cdot 10^{-6}$ hpa				

die Ursache dafür der temperaturabhängige Haftkoeffizient der verschiedenen Substituenten. Untersuchungen von Odnoblyudov et al. zum Wachstum von GaInAsN mittels MBE zeigen, dass der Haftkoeffizient von Stickstoffatomen bei einer Temperatur von 520°C lediglich bei etwa 75% liegt [176]. In dem von Fabien et al. gewählten Temperaturbereich ist dieser hingegen maximal.

2 θ - ω -Scans dieser Proben zeigen die mit dem höheren In-Gehalt einhergehende Verschiebung des GaInN (0002) Reflexes zu kleineren Winkeln. Zusätzlich sind ausgeprägte Schichtdickenoszillationen vorhanden. Bei den Proben E₄ und

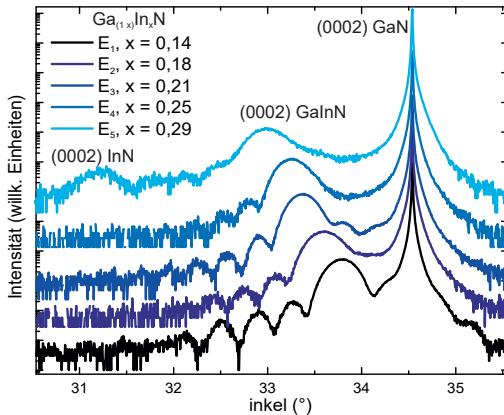


Abbildung 7.3.: 2 θ - ω -Scans der Probenserie **E**. Zur besseren Sichtbarkeit sind die einzelnen Diffraktogramme entlang der y-Achse verschoben.

E₅ zeigen sich Asymmetrien auf der jeweils rechten Flanke der (0002)-GaInN-Reflexe, was auf Inhomogenitäten in der In-Verteilung schließen lässt. Außerdem ist bei Probe E₅ ein InN-Reflex (31,2°) zu sehen. Dargestellt sind die entsprechenden Diffraktogramme in Abbildung 7.3. Versuche den Indiumgehalt weiter nach oben zu treiben, sind an dieser Stelle gescheitert. Eine weitere Erhöhung des Indiumangebotes, führte dabei lediglich zur Bildung von Tröpfchen oder InN Strukturen wie sie bei E₅ schon in Erscheinung treten.

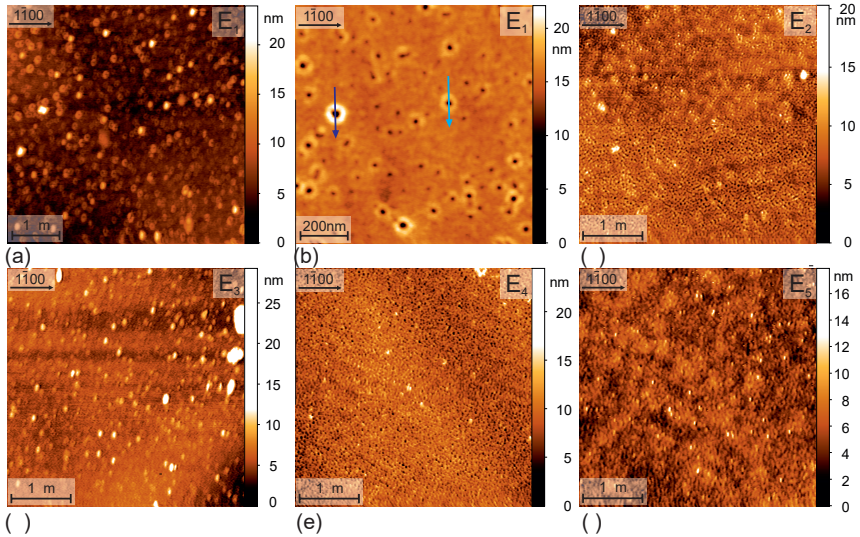


Abbildung 7.4.: Die Abbildung zeigt AFM-Aufnahmen der Proben aus Probenserie E.

Die Charakterisierung der Oberflächen stellte sich als sehr schwierig heraus. Aufgrund von sehr feinen Strukturen auf der Oberfläche war es mit großen Schwierigkeiten verbunden, zufriedenstellende AFM-Aufnahmen herzustellen. Abbildung 7.4 zeigt das Ergebnis dieser Bemühungen. Mit wachsendem Indiumgehalt nimmt die Störung der Oberfläche zu. Dies ist aufgrund der steigenden Gitterfehlpassung und damit einer größeren Verspannung zu erwarten. Die resultierende, geringe kritische Schichtdicke wird schnell überschritten, sodass im Zuge der Relaxation Gitterfehler eingebaut werden. Auffallend sind jedoch ringförmige Strukturen die besonders bei Probe E₁ bei genauerer Betrachtung aber auch bei den anderen Proben zu beobachten sind. Abbildung 7.4 (a) und (b) zeigt eine $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ sowie eine $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahme

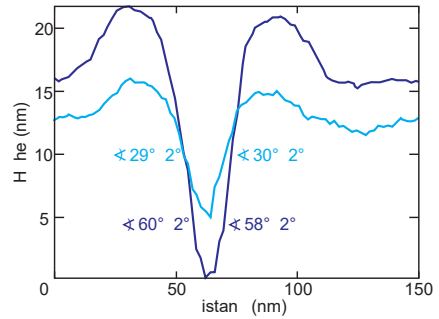


Abbildung 7.5.: Höhenprofile entlang der in Abbildung 7.4 eingezeichneten Pfeile.

der Probe E₁. Deutlich sind die Ringe zu erkennen, die allesamt Löcher in der gewachsenen Schicht dekorieren. Diese Ringe entstehen aufgrund des Materialtransportes von den Facetten der V-förmigen Defekte zur c-orientierten Oberfläche. Zhang et al. sowie Khatsevich et al. zeigten, dass Indiumatome dazu tendieren von den $\{10\bar{1}1\}$ -Ebenen in Richtung Oberfläche zu wandern [177, 178]. Die Gruben weiten sich mit dem Wachstum auf, wodurch die Menge des aus dem Loch transportierten Materials zunimmt und ein solcher Ring entsteht. Die in Abbildung 7.5 dargestellten Höhenprofile und die daraus ermittelten Winkel zwischen Templateoberfläche und Grubenrand deuten auf $\{1\bar{1}0l\}$ bzw. $\{11\bar{2}l\}$ mit $l = 1, 2, 3$ Facetten hin.

7.2. GaInN Wachstum mittels Doppelpuls-Verfahren

Ausgehend von den Ergebnissen, welche mit dem Doppelpuls-Verfahren erzielt wurden, soll nun geprüft werden, ob sich diese Methodik auch auf das Wachstum von GaInN ausdehnen lässt.

7.2.1. Gallium-Surfactant-Effekt

Ein äußerst interessanter Effekt stellt sich ein, wenn ein sehr kleines Ga/In Verhältnis gewählt wird. In diesem Fall wirkt das Ga in Verbindung mit dem In als sogenannter Surfactant. Von einem Surfactant-Effekt spricht man, wenn sich an der Grenzfläche zwischen wachsender Schicht und dem Vakuum eine weitere Schicht ausbildet, welche den Einbau der Atome in die wachsende Schicht unterstützt. Diese zusätzliche Schicht ist in der Regel lediglich ein oder zwei Atomlagen dick. Das Material aus dem diese Atomlage besteht, nennt man in diesem Zusammenhang Surfactant. Bestehen diese Atomlagen aus einem Material, welches Teil der wachsenden Schicht ist, so spricht man vom Auto-Surfactant-Effekt, handelt es sich um Fremdatome, welche nicht eingebaut werden, so sagt man Surfactant-Effekt. Der Surfactant-Effekt beim Wachstum der Gruppe-III-Nitride wurde vor allem am Beispiel von GaN von einigen Arbeitsgruppen untersucht und bestätigt. Bereits 1998 untersuchten Widmann et al. die Nutzbarkeit von In als Surfactant für das Wachstum von GaN mittels MBE [179]. Ebenfalls 1998 berichteten Shu et al. von Indium-dotiertem Wachstum von GaN mittels MOVPE [180]. Yamaguchi et al. und Yuan et al. berichteten im folgenden ebenfalls über den Einfluss von In beim Wachstum von GaN in der MOVPE [181, 182]. Erstmals wurde von Neugebauer et al. und anschließend von Northrup et al. die Möglichkeit eines

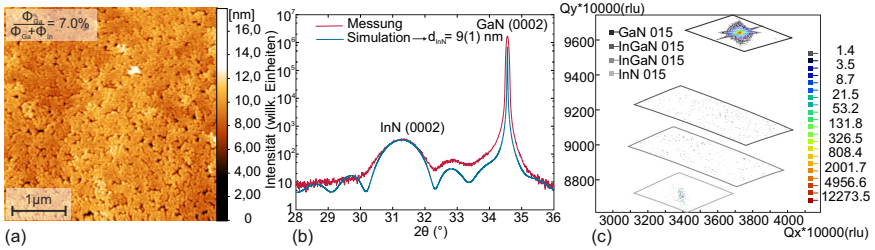


Abbildung 7.6.: (a) AFM Aufnahme zum Surfactant-Effekt von Ga beim Wachstum von InN. (b) zeigt den 2θ - ω -Scan und (c) eine aus insgesamt vier Einzelkarten bestehende reziproke Gitterkarte

In-Surfactant-Effekts beim Wachstum von GaN theoretisch anhand von Berechnungen zur Dichtefunktionaltheorie untersucht [138, 183]. Beide kamen zu dem Ergebnis, dass sich eine zweilagige In-Schicht ausbildet, welche den Einbau von Ga begünstigt. In der Veröffentlichung von Neugebauer et al. wird ein Modell vorgeschlagen, welches beschreibt, wie sich Diffusionspfade für Stickstoffatome unterhalb der metallischen In-Schicht bilden. Während sich die Ga Atome auf der metallischen In-Schicht bewegen, diffundieren die N-Atome hindurch und bewegen sich unterhalb dieser. Auf diese Weise wird 2D-Wachstum forciert und Inselbildung unterdrückt. Mula et al. und Gogenau et al. haben gezeigt, dass diese zweilagige Schicht keineswegs nur aus In-Atomen bestehen muss, sondern dass auch ein Überangebot an Ga zu einer Ga-Deckschicht führen kann, welche den Einbau von Ga in GaN unterstützt [163, 184].

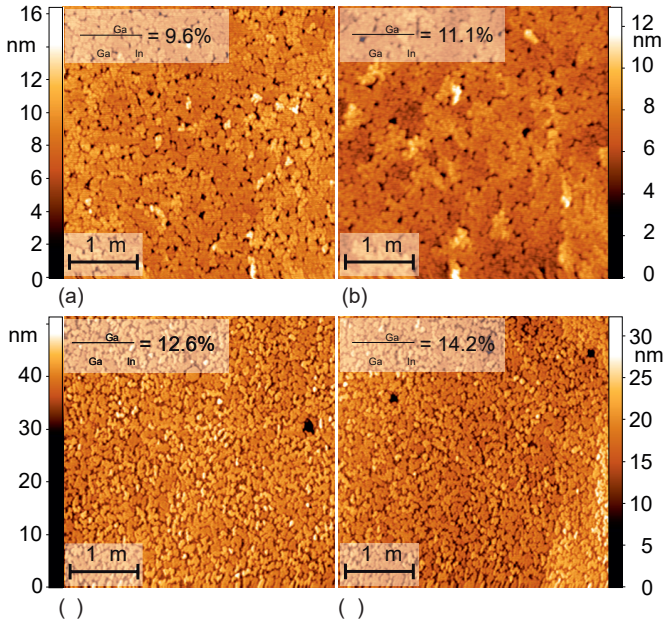
Bei einem Wachstumsexperiment mit dem Ziel hoch- indiumhaltiges GaInN mit Hilfe des Doppelpuls-Verfahrens herzustellen, zeigte sich bei der Charakterisierung der Oberfläche mittels AFM eine Morphologie, die stark von den üblichen Inseln abweicht. Die in Abbildung 7.6 (a) dargestellte Oberflächenaufnahme zeigt eine nahezu vollständig koaleszierte InN-Schicht mit zahlreichen Löchern und einer insgesamt dendritischen Erscheinung. In einem 2θ - ω -Scan (zu sehen in Abbildung 7.6 (b)) ist neben einem (0002)-InN-Reflex bei $31,2^\circ$ eine weitere Erhebung zu sehen. Um zu verifizieren ob es sich dabei um eine Schichtdickenoszillation oder einem GaInN-Reflex handelt, wurden neben den üblichen reziproken Gitterkarten zwei weitere angefertigt (Abb.:7.6 (c)). Beide zeigen keine Anzeichen eines Reflexes. Dies spricht für eine tatsächliche Schichtdickenoszillation. Da eine GaInN Phase damit nahezu ausgeschlossen ist, bleibt die Frage, wo das Gallium abgeblieben ist.

Um diesen Surfactant-Effekt zu studieren wurde zunächst die Probenreihe **F** ge-

Tabelle 7.2.: Wachstumsparameter für die Proben der Probenserie **F**.

Probe	F ₁	F ₂	F ₃	f ₄
Φ_{In}/Φ_{Ga}	7,39	6,31	5,44	4,72
$\left(\frac{\Phi_{In}}{\Phi_{In}+\Phi_{Ga}}\right)$	0,88	0,86	0,84	0,83
$T_{Ga}(^{\circ})$	780	785	790	795
Wachstumsparameter für sämtliche Proben				
Wachstumstemperatur	500°C			
Plasmaleistung	330 W			
Kammerdruck	$5,87 \cdot 10^{-6}$ hpa			

wachsen, bei der untersucht werden sollte, bei welchen Flussverhältnissen Ga eingebaut wird. Die entsprechenden Wachstumsparameter können der Tabelle 7.2 entnommen werden. Während sich die Oberflächenmorphologien der Proben F₁ und F₂ stark ähneln, sind die dendritischen Strukturen bei den Proben F₃ und F₄ ausgeprägter. Zusätzlich ist die Koaleszenz bei diesen Proben weniger weit fortgeschritten. Die üblichen Inseln der vorangegangenen Probenserien sind allerdings bei keiner der Proben zu finden. Die entsprechenden AFM-Aufnahmen sind in Abbildung 7.7 dargestellt.


Abbildung 7.7.: AFM-Aufnahmen der Probenserie **F** zur Untersuchung der Flussabhängigkeit des Surfactanteffektes.

Die weiterführende Charakterisierung mittels XRD zeigt in den 2Θ - ω -Scans neben den (0002)-InN- und (0002)-GaN-Reflexen eine deutlich höhere Untergrundintensität zwischen diesen beiden Reflexen. Auf Grund der geringen Intensität ist eine genaue Bestimmung des Indiumgehaltes, der Relaxation sowie der Schichtdicke nicht möglich. Die folgenden Angaben sind demzufolge eher als grobe Abschätzung zu sehen. Naheliegender ist, dass sich eine dünne GaInN-Schicht auf den Indiumnitridstrukturen ausbildet. Dargestellt sind die Diffraktogramme in Abbildung 7.8.

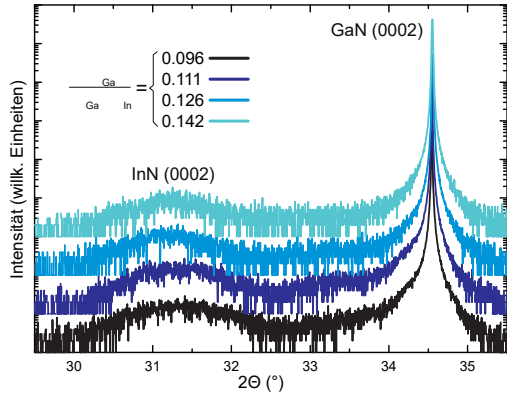


Abbildung 7.8.: 2Θ - ω -Scans um die (0002)-GaN- bzw. (0002)-InN-Reflexe der Probenreihe F.

Eine weitere Probenreihe wurde gewachsen, um den Einfluss der Wachstumstem-

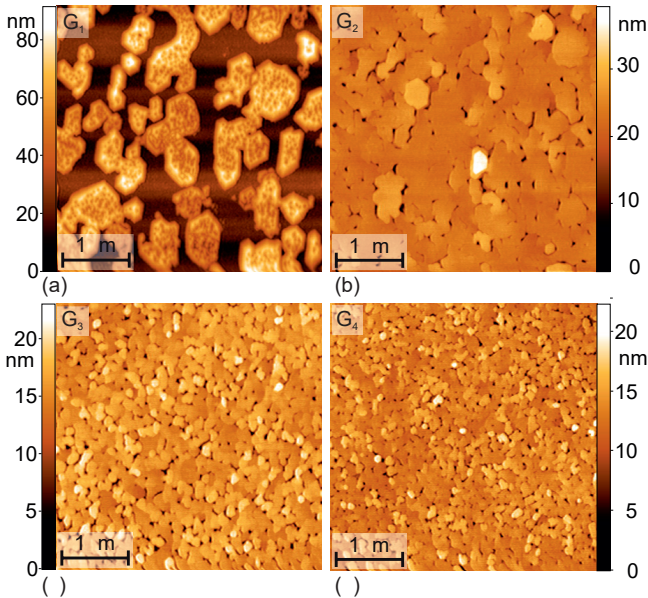


Abbildung 7.9.: AFM Aufnahmen der Probenreihe G zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Surfactanteffektes.

peratur auf den Surfactant-Effekt zu untersuchen. Die Parameter dieser Serie **G** sind bis auf den Galliumfluss und natürlich der Wachstumstemperatur identisch

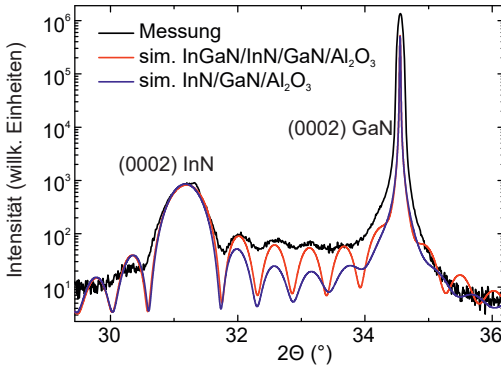


Abbildung 7.10.: Die Abbildung zeigt den gemessenen Verlauf des 2Θ - ω -Scan der Probe G-2 sowie zwei Simulationen von denen eine (rot) mit einer Deckschicht aus GaInN simuliert wurde und die andere (blau) ohne eine solche Schicht.

zen, geprägt ist, weist G_2 eine äußerst glatte Morphologie auf. Zwischen den weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ breiten Inseln von G_1 lässt sich die Oberfläche des Templates vermuten. Außerdem weisen die dunklen, punktförmigen Strukturen auf den Säulen auf eine sehr hohe Versetzungszahl hin. Solche Strukturen sind bei Probe G_2 nicht zu sehen. Es befinden sich lediglich einige Löcher sowie etwas erhabene Strukturen, welche ebenfalls eine hexagonale Grundform innehaben, auf der Oberfläche. Zu höheren Wachstumstemperaturen steigt die Zahl der Löcher drastisch an und die Koaleszenz ist weniger fortgeschritten. Die einzeln auszumachenden Strukturen werden kleiner von Probe G_2 zu G_4 . Die Ursache hierfür ist die erhöhte Dekomposition und Desorption. Abbildung 7.10 zeigt ein XRD-Diffraktogramm der Probe G_2 . Neben dem gemessenen 2Θ - ω -Scan sind zwei Simulationen zu sehen. Diese Simulationen beschreiben den Verlauf mit und ohne einer dünnen GaInN-Deckschicht. Ohne Zweifel passt die Simulation mit einer GaInN-Deckschicht besser zu der gemessenen Kurve. Dies ist ein deutliches Indiz für den Verbleib des angebotenen Galliums.

zu denen aus Probenreihe **F**. Bei allen Proben wurde das Flussverhältnis ($\Phi_{Ga}/(\Phi_{Ga}+\Phi_{In})$) auf 7% eingestellt. Die Wachstumstemperatur wurde von 480°C in 10 K Schritten auf 520°C erhöht. Die Ergebnisse der AFM-Oberflächenanalyse ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Am augenscheinlichsten ist die drastische Änderung der Morphologie zwischen Probe G_1 und G_2 . Während die Oberfläche von Probe G_1 von hohen und säulenartigen Strukturen, welche oft eine hexagonale Grundform besit-

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass nicht nur Indium als Surfactant für das Gallium- oder Aluminiumnitridwachstum fungieren kann, sondern dass auch Gallium in Verbindung mit Indium einen solchen Effekt auf das Wachstum

Tabelle 7.3.: Wachstumsparameter, Indiumgehalte sowie Relaxationsgrade der Probenserie **H**.

Probe	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
Wachstumstemperatur	520°C	500°C	480°C	500°C	480°C
$\frac{\Phi_{In}}{\Phi_{In}+\Phi_{Ga}}$	0,59	0,59	0,59	0,64	0,64
Indiumgehalt	26%	45%	55%	60%	61%
Relaxationsgrad	27%	64%	95%	100%	100%

von Indiumnitrid ausübt.

7.2.2. GaInN mit hohen Indiumgehalten

In dem Kapitel zum konventionellen GaInN-Wachstum (7.1) ergab sich eine Grenze für den Indiumeinbau von ca. 30%. In diesem Kapitel werden Möglichkeiten aufgezeigt, Indiumgehalte jenseits dieser Grenze zu erreichen. In Tabelle 7.3 sind die Wachstumsparameter einer weiteren Probenserie (Serie **H**) aufgeführt. Anhand der Tabelle ist zu sehen, dass es gelungen ist, die Grenze des Indiumgehaltes von 30% zu überwinden. Die aufgelisteten Indiumgehalte wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ermittelt. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 7.11 dargestellt. Neben dem GaN und dem zu GaInN korrespondierenden Reflexen können auch solche Reflexe beobachtet werden, welche einer hoch-indiumhaltigen Phase zuzuordnen sind. Es fällt auf, dass diese Reflexe weit weniger ausgeprägt sind, wenn das Wachstum bei 480°C (H₃ und H₅) anstelle

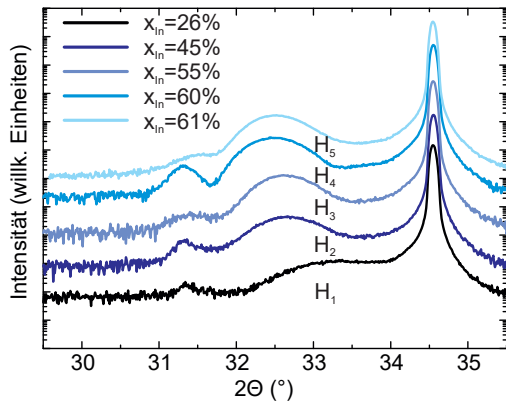


Abbildung 7.11.: 2 θ - ω -Scans der Probenserie **H**. Neben dem festen (0002)-GaN-Reflex ist die Verschiebung des (0002)-GaInN-Reflexes mit höherem Indiumgehalt zu kleineren Winkeln zu sehen. Zusätzlich sind hoch-indiumhaltige Phasen zu sehen.

Tabelle 7.4.: Wachstumsparameter, Indiumgehalte sowie Relaxationsgrade der Probenserie I.

Probe	I ₁	I ₂
Wachstumstemperatur	480°C	480°C
$\frac{\Phi_{In}}{\Phi_{In} + \Phi_{Ga}}$	0,81	0,85
Indiumgehalt	82%	85%
Pulssequenz	$\begin{array}{c} \text{In, Ga N} \\ \text{2s 2s 4s} \end{array}$	

von 500°C oder höher stattfand. Die geringere Dekomposition bei tieferen Temperaturen ist die naheliegende Erklärung für dieses Verhalten.

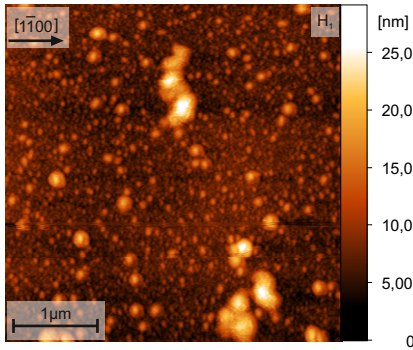


Abbildung 7.12.: AFM-Aufnahme der Probe H₁. Dieses Bild dient auf Grund der großen Ähnlichkeit zueinander exemplarisch für sämtliche Proben der Serie **H**.

Betreffend der Oberfläche weisen sämtliche Proben dieser Serie eine sehr starke Ähnlichkeit auf. Exemplarisch für die Probenserie **H** ist in Abbildung 7.12 eine AFM-Aufnahme der Probe H₁ dargestellt. Anders als beim reinen InN besteht die Oberfläche nicht mehr aus voneinander abgegrenzte und große Inseln. Stattdessen ist eine für das Wachstum von GaInN mit hohem Indiumgehalt übliche körnige Struktur zu erkennen [185]. Zusätzlich befinden sich sowohl vereinzelte aber auch Gruppen von an Tropfen erinnernde Strukturen auf der Oberfläche. Diese sind der hoch-indiumhaltigen Phase zuzuordnen.

Mit dem erreichten Indiumgehalt von 60% scheint sich eine neue Grenze für den Einbau gebildet zu haben. Weitere Versuche durch Ändern der Temperatur oder der Flussraten den Indiumgehalt in die Höhe zu treiben, sind an dieser Stelle gescheitert. Eine Möglichkeit dies dennoch zu erreichen, wurde durch eine drastische Erhöhung der Wachstumsraten und Änderung der Pulssequenz möglich. Letzter beruht darauf, dass die Pulslängen erheblich verkürzt wurden. Die Metall-Pulslänge wurde dabei von 10 s auf 4 s verringert und die Stickstoff-Pulslänge von 15 s auf 6 s. Zur Beschreibung der Resultate dienen die Proben I₁ und I₂. Die Wachstumsparameter dieser beiden Proben sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

Die Abbildung 7.13 zeigt 2Θ - ω -Scans dieser beiden Proben, welche der Bestimmung der Indiumgehalte zugrunde liegen. Mit 82% bzw. 85% wurden Indiumgehalte erzielt, welche weit über den zuvor gewonnenen 60% liegen. Leider zeigen die Diffraktogramme auch sehr ausgeprägte Reflexe, die zu InN gehören (bzw. einer Phase mit noch weit höherem Indiumgehalt). Ausgeprägter fällt dieser Reflex bei Probe I_1 aus, bei der zusätzlich eine Schulter auf der rechten Flanke des GaInN-Reflexes zu erkennen ist. Dies ist bemerkenswert, da I_2 bis auf den Indiumfluss bei den gleichen Wachstumsparametern gewachsen wurde. Reziproke Gitterkarten um die $(0\bar{1}15)$ -Reflexe deuten bei beiden Proben darauf hin, dass die InN-Phasen Schichten auf dem GaInN bilden. Dies ist daran zu erkennen, dass sich die entsprechenden Reflexe in den Gitterkarten senkrecht unter den GaInN-Reflexen befinden (Abb.:7.14. Das bedeutet, dass diese Phasen vollständig verspannt zu den GaInN-Schichten sind. Ein weiteres Indiz dafür liefern die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung mittels AFM. Abbildung 7.15 zeigt $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen der beiden Probenoberflächen. Deutlich sind erneut, wenn auch sehr löchrig, inselartige Strukturen zu erkennen. Zwischen diesen

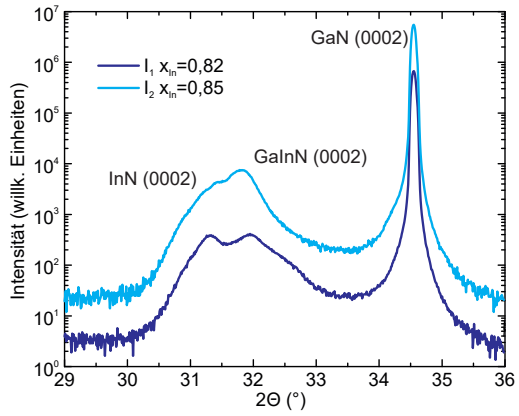


Abbildung 7.13.: 2Θ - ω -Scans der Proben I_1 und I_2 .

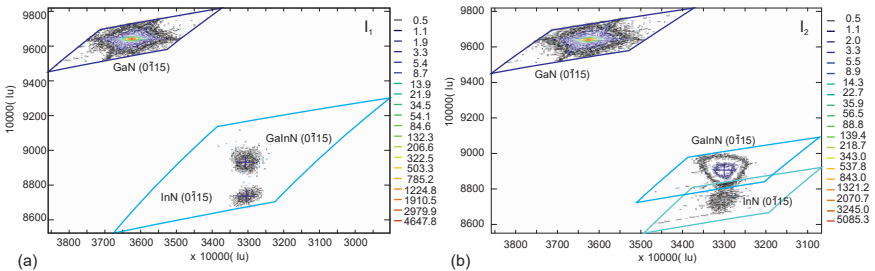


Abbildung 7.14.: Reziproke Gitterkarten der $(0\bar{1}15)$ der entsprechenden Schichten der Proben I_1 und I_2 .

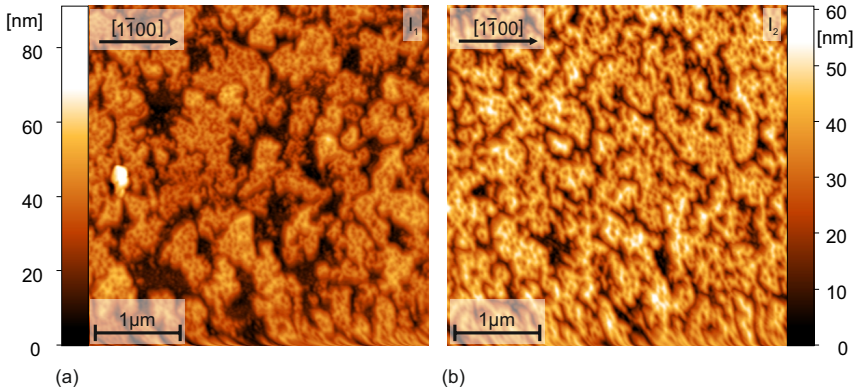


Abbildung 7.15.: AFM-Aufnahmen der Proben I_1 und I_2 . Zwischen den zu InN korrespondierenden, erhabenen Strukturen ist eine körnige Oberfläche zu sehen welche den GaInN-Oberflächen der Serie **H** ähnelt.

Strukturen kann man eine raue Oberfläche erkennen, wie sie auch bei den Proben der Serie **H** zu beobachten waren. Höhenprofile über die Ränder der InN-Inseln ergeben für beide Proben Höhen von etwa 30 nm. Somit sind die relativ hohen Intensitäten in den 2Θ - ω -Scans zu erklären. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Proben I_1 und I_2 die ersten Proben sind, welche unter den modifizierten Pulssequenzen gewachsen wurden. Eine Optimierung der Wachstumsparameter ist an dieser Stelle noch nicht erfolgt.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen die Schwierigkeiten, qualitativ hochwertige GaInN-Schichten mit hohem Indiumgehalt herzustellen. Schnell resultiert das Wachstum in einem Aufrauen der Oberfläche, was diese für die Weiterverwendung in einem Bauelement unbrauchbar macht. Gleichwohl konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, GaInN-Strukturen über die gesamte Komposition herzustellen. Dies wurde bereits von anderen Gruppen gezeigt. Allerdings wurden dabei Proben analysiert, welche Schichtdicken von 250 nm oder mehr aufwiesen [186, 187, 188]. Moseley et al. berichten von hoch-indiumhaltigen GaInN-Proben mit Schichtdicken im Bereich von 50 nm [117]. Möchte man jedoch Quantenfilme produzieren, ist man gezwungen weit geringere Schichtdicken herzustellen. Die Schichtdicken der Probenserie **H** liegen bei nur 10 nm was einer Verwendung als Quantenfilme schon wesentlich näher kommt.

Es sei hier auch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich bei den letzten beiden Probenserien um die ersten Versuchsreihen hinsichtlich des Wachstums von

hoch-indiumhaltigen Schichten mit dem Doppelpuls-Verfahren handelt. In diesem Zusammenhang sollte hier vor allem gezeigt werden, dass die Grenze eines Indiumgehaltes von 30% (auf (0001)-GaN) mit diesem Verfahren überschritten werden kann. Zahlreiche Optimierungsmöglichkeiten bieten die Möglichkeit die Qualität dieser Schichten vor allem im Hinblick auf die Phasen verschiedener Kompositionen zu verbessern.

8. Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, welchen großen Einfluss das Zusammenspiel zwischen Oberflächendiffusion, Dekomposition und Desorption auf das Wachstum von InN hat. Die Tatsache, dass die Aktivierungsenergie für die Dekomposition von InN geringer ist als die Aktivierungsenergie für die Desorption von In auf (0001)-GaN-Oberflächen, wirkt sich dabei als limitierender Faktor für das Wachstum von InN bzw. GaInN mit hohem Indiumgehalt aus. Tröpfchen und Akkumulationen von metallischem In sind das Resultat. Die bisher einzige Möglichkeit diesem Problem Herr zu werden, ist das Wachstum bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Die dadurch bedingte niedrige Mobilität der Adatome wirkt sich jedoch negativ auf die Eigenschaften der Probe aus. Dieser Umstand in Zusammenspiel mit den hohen Gitterfehlanelanpassungen bewirken ein schnelles Aufräumen der Wachstumsfront.

Mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Doppelpuls-Verfahrens besteht die Möglichkeit, schon nach wenigen Nanometern Dicke, äußerst glatte InN-Oberflächen zu realisieren. Die entstehenden mehrere Quadratmikrometer großen InN-Inseln können außerdem unter dem Zusatz eines geringen Ga-Flusses zur Koaleszenz gebracht werden. Entscheidend ist außerdem, dass die Verspannung der Schichten bereits nach weniger als 10 nm Schichtdicke vollständig abgebaut ist. Makroskopische Defekte wie V-Pits bleiben dabei aus. Darüber hinaus ist gezeigt worden, dass mit dem Doppelpuls-Verfahren GaInN über die gesamte Komposition gewachsen werden kann.

Hiermit bietet sich die Möglichkeit, die mittels Doppelpuls-Verfahrens gewachsenen InN-Schichten als Grundlage für weiteres homoepitaktisches InN-Wachstum zu nutzen. Auch das Wachstum von hoch-indiumhaltigem GaInN kann auf diese Weise untersucht werden, da die Gitterfehlanelanpassung und damit die Verspannung weit geringer ausfällt. Allerdings sollte man zuvor die Defektstruktur genauer untersuchen. Probates Mittel wäre in diesem Fall die Transmissionselektronenmikroskopie. Darüber hinaus sollten Untersuchungen zur Bestimmung der Hintergrundladungsträgerdichte und der Ladungsträgermobilität mittels Hall-Effekt angestrebt werden.

Da auch die Ergebnisse hinsichtlich des Wachstums von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Schichten mit Gehalten von $x \gg 0,6$ vielversprechend sind, sollte dies nicht außer Acht gelassen werden. Hierzu muss das Wachstum jedoch erst angepasst und optimiert werden. Möglichkeiten bieten sich dabei zunächst bei der Optimierung der Wachstumstemperatur an. Der erhebliche Einfluss der Wachstumsraten sowie der Puls-längen stellen eine zweite wichtige Stellschraube zur Optimierung dar.

Des Weiteren wäre es hochinteressant, das Doppelpuls-Verfahren auf N-polaren GaN-Templates oder Substraten zu untersuchen, da es sich zeigte, dass das Wachstum auf den entsprechenden Oberflächen bei weit höheren Temperaturen möglich ist (bis zu 100°C) [189, 190, 191]. Die Ursache dafür ist die Anzahl freier Bindungen an denen sich die Adatome anlagern können (siehe dazu Abbildung 2.2). Es ist hinreichend bekannt, dass die strukturelle Qualität der Gruppe-III-Nitride mit der Wachstumstemperatur skaliert. Die besten Ergebnisse wurden dabei stets erzielt, wenn das Wachstum nahe an der Dissoziationsgrenze also bei den höchst möglichen Temperaturen stattfand [59, 58, 192].

Nicht weniger interessant wäre es außerdem, den Umstand auszunutzen, dass wenn das Wachstum auf semi- oder nichtpolaren Oberflächen stattfindet, die spontane Polarisation verringert ist bzw. nicht in Erscheinung tritt. Bisher ist jedoch das Wachstum von InN auf diesen Oberflächen mit großen Schwierigkeiten verbunden. Hohe Defektdichten und 3D-Wachstum [193], kubische Einschlüsse [194] sowie extrem hohe Rauigkeiten [195] sind die Resultate, wenn a-orientiertes InN gewachsen wird. Ein Umstand, welcher diese Schwierigkeiten mit sich bringt, ist die notwendige niedrigere Temperatur um die Dissoziation zu vermeiden [196, 197]. Gerade dieser Umstand bringt das Doppelpuls-Verfahren ins Spiel, da die Diffusionslängen erheblich gesteigert werden können und somit das Wachstum unterstützt wird.

Schließlich wäre es auch von Interesse, die Simulation zu erweitern und einige Vereinfachungen abzuschwächen. So sollte man zunächst von der kubischen Symmetrie zu einer hexagonalen übergehen. In Verbindung mit den Arbeiten von Swendsen et al. könnte man außerdem durch die Gitterfehlانpassung induzierte Verspannung sowie Wachstumsspiralen einkalkulieren [198, 199, 200].

A. Anhang I

A.1. Probenpräparation

Dienten GaN-Templates oder GaN-pseudo-Substrate als Unterlage für das Wachstum, so wurden die Rückseiten der erworbenen oder in der MOVPE hergestellten Substrate mit einer 300 nm dicken Titanschicht bedampft. Anschließend wurden $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Stücke aus den Wafern herausgeschnitten. Nur in den wenigen Fällen, bei denen auf Saphir gewachsen wurde, dienten jeweils ein Viertel eines zwei Zoll Wafers als Substrat. Um die Oberflächen von Staub und anderen, größeren Verunreinigungen zu befreien, wurden die Substrate für drei Minuten in 1 molarer KOH-Lösung getaucht und vorsichtig geschwenkt. Anschließend folgte eine Spülung in deionisiertem Wasser (Widerstand etwa $18 \text{ M}\Omega$). Nachdem sämtliche Wasserreste mithilfe von Stickstoff von den Oberflächen gepustet wurden, folgte der Transfer in die MBE-Kammer. Um die Oberflächen dort von Sauerstoff und Kohlenstoff zu befreien, ist in der Vergangenheit viel experimentiert worden. Eine umfassende Arbeit über diese Versuche veröffentlichten Tracy et al. [201]. Als probates Mittel zur Reinigung erwies sich das Ausheizen der Proben bei hohen Temperaturen und unter Zufuhr von aktivem Stickstoff. Allerdings sind Temperaturen von mindestens 800°C notwendig um einen signifikanten Reinigungseffekt zu erhalten [202]. Experimente mit InN-Nukleationsschichten, die bei tiefen Temperaturen gewachsen wurden, zeigten, dass beim Ausheizen dieser Schichten bei 600°C , das InN vollständig von der Oberfläche desorbiert. In diesem Zusammenhang kann auf dem RHEED-Schirm eine zu GaN korrespondierende 3×3 -Rekonstruktion beobachtet werden, was auf sehr glatte Oberflächen deutet. Abbildung A.1 zeigt einzelne RHEED-Aufnahmen während dieses Reinigungsschrittes.

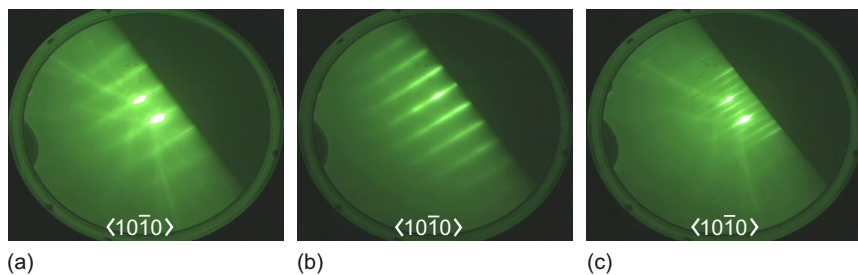


Abbildung A.1.: RHEED-Muster einer (0001)-GaN-Oberfläche (a) nach dem Laden in die MBE-Kammer, (b) mit einer 5 nm InN-Schicht (250°) und (c) bei 600°C.

Diese Verfahren hat sich zu einer Standardprozedur entwickelt und wurde vor jedem Wachstum durchgeführt.

B. Anhang II

B.1. Simulationsprogramm

Simulationsparameter

WIDTH	Anzahl der Zeilen der Matrix
HEIGHT	Anzahl der Spalten
miscut	Angabe des Fehlschnittwinkels des Substrates. Dieser steuert die Anzahl der Stufen und somit die Terrassenlängen.
n_TD	Versetzungszahl
T_growth	Wachstumstemperatur: Dient zur Berechnung der Anzahl der möglichen Sprünge, die ein Atom vollziehen kann. Außerdem bestimmt die Wachstumstemperatur die Desorptions- und Dekompositionsrate.
n_perioden	Anzahl der Perioden
T_In_source	Temperatur der Indiumzelle. Diese wird über den BEP in eine Flussrate umgerechnet.
t_puls_In	Indium Pulslänge
t_nitri	Nitridierzeit

Grundstein der Simulation ist die Erstellung des Substrates. Dabei wird eine $m \times n$ Matrix generiert. Abhängig von dem Fehlschnittwinkel wird zunächst die Breite d der Stufen mit $d = c_{\text{GaN}}/\tan(\text{miscut}) \cdot 2\pi/360$ berechnet und daraus die Anzahl der Stufen $n = \text{WIDTH}/d$ innerhalb der Matrix bestimmt. Angefangen in der ersten Zelle der ersten Zeile und Spalte wird nun der Wert 1 eingefügt. Für jede weitere Zelle der ersten Zeile wird eine Zufallszahl zwischen 1 und 100 gezogen. Ist diese Zufallszahl kleiner oder gleich dem Wert $p_{\text{Stufe}} = 100 \cdot n/\text{WIDTH}$, so entsteht in dieser Zelle der Anfang einer Stufe. Dabei entscheidet eine weitere Zufallszahl ob die Stufe nach oben oder nach unten geht. Dies ist zunächst willkürlich so festgelegt, dass lediglich 1/5 der Stufen nach unten geht (wobei vom Zellenwert 1 subtrahiert wird) und alle Übrigen nach oben (zum Zellenwert wird

1 addiert). In jeder Zelle der 2. Zeile und anschließend aufsteigend in allen übrigen Zeilen wird nun geprüft, ob in der Zelle eine Zeile darüber $(-1,0)$ der gleiche Wert steht wie in dessen Nachbarzelle $(-1,1)$. Wenn dem so ist so wird auch in der geprüften Zelle dieser Wert gesetzt. Gibt es Unterschiede so bedeutet das, dass sich ein Stufe dort befindet. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 33% (Zufallszahl zwischen 1 und 3) nimmt nun auch diese Zelle den Stufenwert an (die stufe wird fortgesetzt). Wird die Stufe in dieser Zelle noch nicht fortgesetzt, dann entweder in der nächsten (Zufallszahl 1 oder 2) oder Übernächsten Zelle.

$(-1,-1)$	$(-1,0)$	$(-1,1)$
$(0,-1)$	$(0,0)$	$(0,1)$
$(1,-1)$	$(1,0)$	$(1,1)$

Abbildung B.1.: Koordinatensystem der Simulation. $(0,0)$ entspricht dem zu untersuchenden Element.

Ist die Matrix vollständig, werden n_{TD} Zufallskoordinaten der Matrix für Zellen ermittelt, die den Wert U_{TD} zur Simulation von Versetzungen erhalten. Als Randbedingung gilt hier, dass die ersten und letzten zehn Zeilen und Spalten nicht von Versetzungen belegt werden können. Abbildung B.2 zeigt das so entstandene virtuelle Substrat sowie eine grafische Darstellung dieser Matrix.

Belegung

Nachdem das Substrat mit seinen Stufen und Versetzungen erstellt wurde, werden n_{Atome} Atome hinzugefügt. Zwei Faktoren bestimmen die Größe von n_{Atome} : die Temperatur der Indiumzelle (Flussrate Φ_{In}), sowie die Länge des Indimpulses. Zur Bestimmung der Flussrate Φ_{In} wurden Wachstumsexperimente bei verschiedenen Zelltemperaturen durchgeführt. Die Substrattemperatur wurde bei diesen Experimenten bei lediglich 300°C gehalten, um Dekompositions- und Desorptionseffekte auszuschließen. Mit Hilfe der in-situ-Reflektometrie und/oder durch ex-situ XRD wurden die Schichtdicken gemessen, aus denen dann die Wachstumsraten in nm/s berechnet wurden. Durch Einbeziehung der InN-Gitterkonstante erhält dann die Rate in ML/s.

Zur eigentlichen Belegung werden zwei Zufallszahlen bestimmt, welche die Koordinaten definieren, an denen die Atome auf die Oberfläche treffen. Dabei wird

1	1	1	2	2	2		2	2	2	2
1	1	2	2	2	2		2	2	2	2
1	1	2	2	2	2		2	2	2	2
1	1	2	2	2	2		2	2	2	2
1	1	1	2	2	2		2	2	2	2
1	1	1	1	1	2		2	2	2	2
1	1	1	1	1	1	1E6	2	2	2	2
1	1	1	1	1	1		2	2	2	2
1	1	1	1	1	2		2	2	2	2
1	1	1	1	1	2		2	2	2	2

(a)



(b)

Abbildung B.2.: Die Abbildung zeigt ein mittels des Simulationsprogramms erstelltes Substrat. (a) zeigt zur besseren Übersichtlichkeit eine $10 \times$ -Matrix. Die Übergang der Zellenwerte von 1 nach zwei simuliert die Stufe und 1E6 ($1 \cdot 10^6$) eine Versetzung. (b) stellt eine grafische Darstellung einer 100×100 Matrix mit einigen Stufen (Kontrastwechsel) und Versetzungen (helle Punkte) dar.

an den gefundenen Matrixkoordinaten der Wert U_{Atom} addiert. Es gelten jedoch zwei Einschränkungen. Um im späteren Verlauf des Programms Randprobleme in Bezug auf die Diffusion zu vermeiden, sind die Ränder der Matrix (die ersten und letzten zehn Spalten/Zeilen) von einer Belegung ausgeschlossen. Des Weiteren werden immer dann neue Zufallszahlen ermittelt, wenn sich an den gefundenen Koordinaten eine Versetzung befindet. Dies sorgt dafür, dass eine Versetzung nicht überschrieben (gelöscht) wird.

Diffusion

Ist das Atom platziert, kann es abhängig von der Wachstumstemperatur n Schritte wandern, um einen geeigneten Platz für den Einbau zu finden oder seine Anzahl an Schritten aufgebraucht ist. Ein Schritt (oder Sprung) erfolgt dabei jeweils nur zu den nächsten Nachbarn (horizontal, vertikal und diagonal). n ist abhängig von der Wachstumstemperatur und wird bestimmt durch

$$n_{\text{Diffusion}} = 0,6834 * \exp(0,01194 * T_{\text{Substrat}}). \quad (\text{B.1})$$

beschrieben. Diese Gleichung wurde aus den Untersuchungen in Abschnitt 6.1.2 bestimmt und beschreibt die Diffusionslänge von In Atomen auf GaN (0001) Ober-

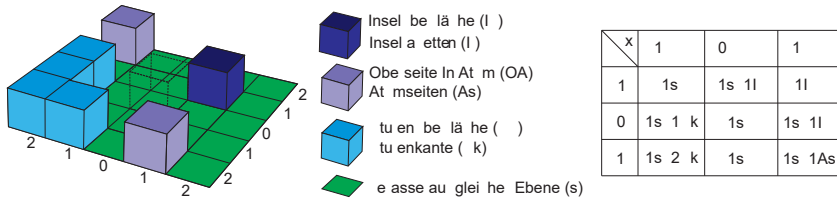


Abbildung B.3.: Beispielszenario zur Veranschaulichung der Berechnung der einzelnen Wahrscheinlichkeitsparameter. Aus den WP wird dann die Sprungwahrscheinlichkeit ermittelt.

flächen in nm. Für die Bestimmung von n wird dieser $n_{\text{Diffusion}}$ mit drei multipliziert, wodurch jeder Schritt näherungsweise der Distanz einer a-Gitterkonstante von GaN bzw InN entspricht.

Zur Bewegung der Atome werden zunächst durch eine Subroutine die Koordination des Atoms ermittelt. Das heißt es wird geprüft, was sich in den Nachbarzellen befindet. Im einfachsten Fall befindet sich das Atom auf einer Terrasse. Weder eine Stufenkante, noch Indiumatome, Indiumnitridinseln oder Versetzungen zählen zu den nächsten Nachbarn. In diesem Fall ist die Sprungwahrscheinlichkeit in alle Richtungen (nach Abb.:B.1: $(-1,-1)$, $(0,-1)$, $(1,-1)$, $(-1,0)$, $(0,0)$, $(1,0)$, $(-1,1)$, $(0,1)$ und $(1,1)$) identisch. Jede Richtung erhält den Wahrscheinlichkeitsparameter (WP) 1, sodass die Gesamtwahrscheinlichkeit 9 ist. Eine Zufallszahl zwischen 1 und 9 ermittelt dann die Richtung, in die das Atom springen wird. Komplizierter wird die Angelegenheit, wenn sich Stufen, Atome, Inseln oder Versetzungen in der Nähe befinden. An einem Beispielszenario soll anschließend beschrieben werden, wie sich die WP in diesem Fall ändern. Als Szenario dient die in Abbildung B.3 dargestellte Konstellation. Der Transparente und mit gestrichelten Linien umrandete Würfel markiert die Position des zu springenden Atoms $((0,0))$. Die übrigen Würfel markieren der Legende entsprechende Objekte. Wichtig ist vor allem, dass jeder Block neben einer Oberfläche auch seitliche Flächen besitzt, welche Auswirkungen auf die WP haben. Für jede für die Position $(0,0)$ relevante Sprungkoordinate, wird ermittelt ob und welches Objekt sich an dieser oder an einer angrenzenden Stelle befindet. Angrenzend bezieht sich in diesem Fall nur auf Nachbarn in horizontaler sowie vertikaler Richtung. Nachbarn in diagonalen Anordnung zur Sprungposition werden vernachlässigt.

Ob sich eine Versetzung in den relevanten Zellen befindet, wird ermittelt, indem jede Zelle durch den Identifikationswert U_{TD} geteilt wird:

$$d(x,y) = (x,y)/U_{\text{TD}}. \quad (\text{B.2})$$

Tabelle B.1.: Liste der möglichen Objekte, deren Bezeichner sowie der entsprechende Identifikationswert.

Objekt	Bezeichner	Identifikationswert
Versetzung	U_{TD}	1000000
Molekül	$U_{Molekuel}$	10000
Atom	U_{Atom}	100
Stufe	-	1

$d(x, y)$ ist dabei als ganze Zahl deklariert. Das Ergebnis ist also 0, wenn sich keine Versetzung in der untersuchten Zelle befindet und 1, wenn dem so ist. Analog erfolgt die Berechnung für die übrigen Identifikationswerte. Allerdings muss beachtet werden, dass die Identifikationswerte unterschiedlich groß sind (siehe Tabelle B.1). Entsprechend müssen je nach Identifikationswert vor der Division einige Terme subtrahiert werden. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

Zur Identifikation von Inseln

$$o(x, y) = ((x, y) - d(x, y)U_{TD})/U_{Molekuel}, \quad (B.3)$$

für Indiumatome

$$e(x, y) = (((x, y) - d(x, y)U_{TD}) - o(x, y)U_{Molekuel})/U_{Atom} \quad (B.4)$$

und schließlich für Terrassen (wobei hier die Division wegfällt)

$$f(x, y) = (x, y) - d(x, y)U_{TD} - o(x, y)U_{Molekuel} - e(x, y)U_{Atom}. \quad (B.5)$$

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung B.4 (b),(c),(d) und (e) dargestellt. Sind sämtliche Werte errechnet, wird zwischen der möglichen Sprungposition und dessen vier Nachbarzellen verglichen. Ist einer dieser vier Werte größer als der Wert an der Sprungposition, so befindet sich ein Objekt an entsprechender Stelle und die Sprungposition erhält einen, nach der Legende in Abbildung B.3 entsprechenden, zusätzlichen Summanden. Befindet sich an der Sprungposition ein Objekt, so geht dessen Oberfläche in die Betrachtung ein. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Wahrscheinlichkeitsparameter anhand von Abbildungen dargestellt.

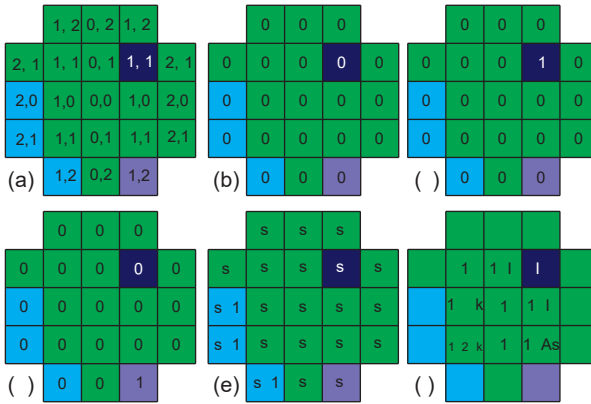
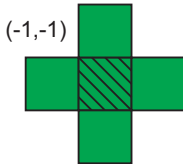
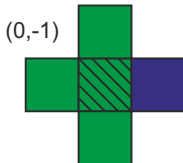


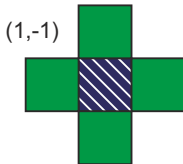
Abbildung B.4.: (a) stellt die für die Berechnungen zur Sprungwahrscheinlichkeit betrachteten Nachbarzellen des zu springenden Atoms dar. Die Farben beziehen sich dabei auf das Szenario in Abbildung B.3. Entsprechend des Szenarios sind in (b), (c) (d) und e die Ergebnisse der jeweiligen Berechnungen dargestellt. Die schließlich ermittelten Wahrscheinlichkeitswerte der jeweiligen Sprünge sind in (f) zu sehen.



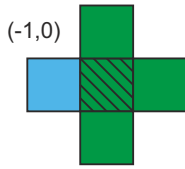
Es befindet sich kein weiteres Objekt in der Nähe. Der resultierende Wahrscheinlichkeitsparameter (WP) beträgt genau 1.



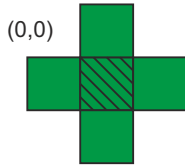
An Position (1,-1) befindet sich eine InN-Insel. Nach Gleichung B.3 ergibt sich an dieser Stelle ein Wert von 1. Der direkte Vergleich mit der zu untersuchenden Sprungoption $o(0,-1) < o(1,-1)$ führt zu einem zusätzlichen Summanden im WP . Es folgt $WP = 1 + If$.



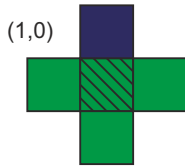
Genau an der Sprungposition befindet sich eine Inseloberfläche. Diese geht mit dem Wert Io in den WP ein. Es folgt $WP = Io$. Der Summand 1 entfällt hier, da das Atom nicht mehr auf einer Terrasse sitzt.



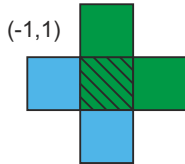
An Position (-2,0) befindet sich eine Stufenkante. Da $f(-1,0) < f(-2,0)$ folgt daraus $WP = 1 + Sk$.



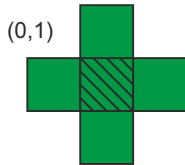
Wie schon bei (-1,-1) befindet sich kein weiteres Objekt in der Nähe. Der WP beträgt 1.



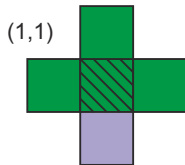
Wie bei (0,-1) nur an einer anderen relativen Position befindet sich eine Insel. Es folgt $WP = 1 + If$.



Es befinden sich zwei Stufenkanten an relevanten Positionen, sodass sich für den WP ergibt $WP = 1 + 2Sk$.



Wieder befinden sich keine Objekte in der Nähe ($WP = 1$).



Ein noch nicht eingebautes Indiumatom befindet sich an Position (1,2). Für den Wahrscheinlichkeitsparameter ergibt sich daraus $WP = 1 + As$.

In welche Richtung das Atom springt, entscheidet wieder eine Zufallszahl. Die Wertemenge aus der die Zufallszahl bestimmt wird, entspricht der Summe aller zuvor ermittelten WP . Die folgende Tabelle gibt für jede Sprungrichtung die ent-

Tabelle B.2.: Sprungrichtungen und deren Anteil an der Wertemenge einer Zufallszahl Z entsprechend des in Abbildung B.3 dargestellten Beispielszenarios.

Richtung		Wertemenge	
(-1,-1)		$Z \leq$	1
(0,-1)	1	$< Z \leq$	$1 + If$
(1,-1)	$2 + If$	$< Z \leq$	$2 + If + Io$
(-1,0)	$2 + If + Io$	$< Z \leq$	$3 + If + Io + Sk$
(0,0)	$3 + If + Io + Sk$	$< Z \leq$	$4 + If + Io + Sk$
(1,0)	$4 + If + Io + Sk$	$< Z \leq$	$5 + 2If + Io + Sk$
(-1,1)	$5 + 2If + Io + Sk$	$< Z \leq$	$6 + 2If + Io + 3Sk$
(0,1)	$6 + 2If + Io + 3Sk$	$< Z \leq$	$7 + 2If + Io + 3Sk$
(1,1)	$7 + 2If + Io + 3Sk$	$< Z \leq$	$8 + 2If + Io + 3Sk + As$

sprechende Wertemenge an.

Je nach Wertigkeit der einzelnen Variablen As , If , Io und Sk wird ein Sprung in eine bestimmte Richtung wahrscheinlicher. Die Werte sind dabei in der Präambel des Programms einstellbar. All diese Berechnungen werden bei jedem Schritt wiederholt, was einen gewissen Bedarf an Rechenzeit bedeutet. Wenn alle Atome aus beiden Quellen ihren Platz gefunden haben, folgt der Nitridierschritt bzw. der Einbau der Atome in die Indiumnitridinseln.

Einbau

Sind Belegung und Diffusion der jeweiligen Periode abgeschlossen, erfolgt der Einbau, das heißt die Umwandlung der Indiumatome in InN-Moleküle. Analog zur Indiumbelegung erfolgt die Belegung mit Stickstoffatomen. Auch die anschließende Diffusion erfolgt nach dem gleichen Prinzip. Lediglich die Anzahl der Schritte und die Parameter für das Anhaften an Stufen, Atomen, Molekülen und Versetzungen sind verschieden. Da die Bestimmung der Diffusionslänge für Stickstoffatome nicht möglich war und in der Literatur keine entsprechenden Untersuchungen experimenteller Natur gefunden wurden, wurde in Anlehnung an die theoretischen Untersuchungen (siehe Tabelle 6.5) eine Diffusionslänge gewählt, welche in etwa einem Drittel der Diffusionslänge für Indiumatome entspricht.

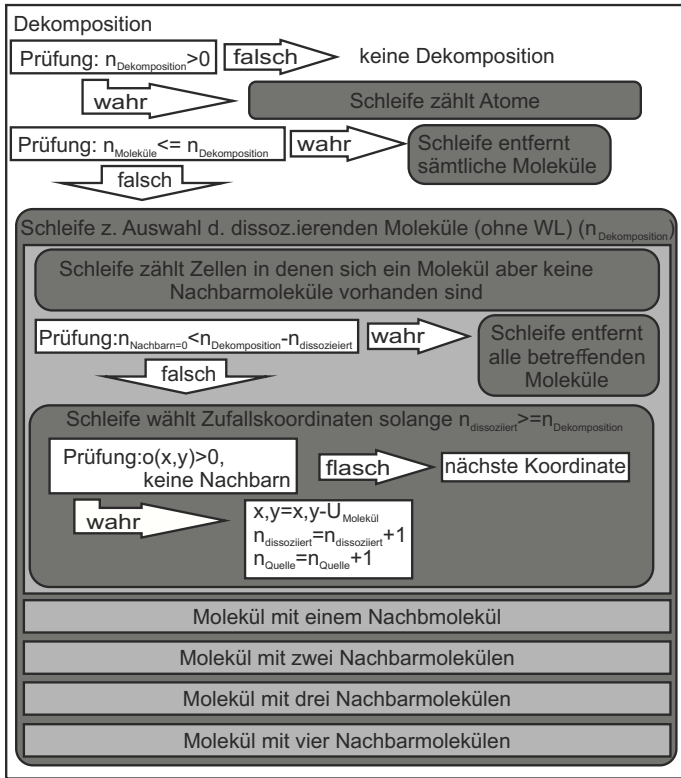


Abbildung B.5.: Blockdiagramm zu Veranschaulichung des Programmablaufs für die Dekompositionsschleife.

Dekomposition

Nach Gallinat et al. setzt bei einer Wachstumstemperatur von etwa 400°C die Dekomposition von InN ein. Dabei dissoziieren die zuvor entstandenen InN-Inseln zumindest Teilweise in ihre Bestandteile In und N. Wie auch bei der Desorption wurde die Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses aus der Veröffentlichung von Gallinat et al. entnommen [25]. Folgende Funktion wurde für die Dekompositionsrate in ML/s ermittelt:

$$r_{\text{Dekomposition}} = 6,88221 \cdot 10^{-20} \exp\left(0,08789 T_{\text{growth}}\right). \quad (\text{B.6})$$

Eine vereinfachende Annahme für die Simulation ist, dass Dekomposition nur während der In-Pulse, also dann wenn der Stickstoffpartialdruck gering ist, stattfindet. Somit muss die Rate mit der für den In-Puls vorgesehenen Zeitspanne multipliziert werden. Aus Monolagen pro Sekunde werden somit Monolagen pro Periode. Die Anzahl der zu dissoziierenden Moleküle ergibt sich dann durch Multiplikation mit der Anzahl der Zellen ($n_{\text{Dekomposition}}$). Diese Anzahl wird bereits in der Präambel des Programms bestimmt. Beim Start der Programmroutine für die Dekomposition wird zunächst geprüft, ob Dekomposition stattfindet. Dies wird durch die Prüfung $n_{\text{Dekomposition}} > 0$ vollzogen. Die Routine wird beendet wenn, das Ergebnis hier *falsch* ist. Andernfalls wird zunächst die Anzahl der Moleküle $n_{\text{Moleküle}}$ ermittelt. Analog zur Desorptionsroutine erfolgt eine zweite Prüfung in der geprüft wird, ob die Zahl der Moleküle kleiner als die Zahl der zu dissoziierenden Moleküle ist. Ist dem so, so werden sämtliche Moleküle entfernt, indem in jeder entsprechenden Zelle die Operation $(x, y) = (x, y) - U_{\text{Molekül}}$ ausgeführt wird. Es wird angenommen, dass das frei werdende Stickstoffatom desorbiert, das Indiumatom jedoch weiter zur Verfügung steht. Weiterhin wird angenommen, dass das Indiumatom nicht an seiner Stelle verharret, sondern sich frei bewegen kann. Zu diesem Zweck wird die Anzahl der desorbierten Moleküle und damit die Zahl der frei werdenden Indiumatome zu der Anzahl n_{Atome} der Quelle für die nächste Periode hinzu addiert. Ist $n_{\text{Moleküle}} > n_{\text{Dekomposition}}$ so werden, wie bei der Desorption nur unter anderen Bedingungen, einige Subroutinen durchlaufen, bis die Zahl der dissoziierten Moleküle ($n_{\text{dissoziiert}}$) der Zahl der zu dissoziierenden Molekülen entspricht. Der Programmablauf sowie die Bedingungen können dem Blockdiagramm in Abbildung B.5 entnommen werden.

Es folgt eine bis auf die Dekompositionsrate identische Programmroutine, bei der jedoch noch solche Zellen betrachtet werden, in denen sich sowohl ein Molekül als auch ein Atom befindet. Die Dekompositionsrate wurde dabei willkürlich um 20°C hin zu höheren Temperaturen geschoben um eine, hemmende Wirkung der Deckschicht zu simulieren [164]. Die modifizierte Gleichung für die Dekompositionsrate lautet:

$$r_{\text{Dekomposition}}(WL) = 1,185 \cdot 10^{-20} \exp(0,08789T_{\text{growth}}). \quad (\text{B.7})$$

Desorption

Bei hinreichend hohen Temperaturen wird die Desorption der auf der Oberfläche befindlichen Atome relevant. In Abbildung B.6 ist ein Blockdiagramm dargestellt, welches den Programmablauf schildert. Grundlage dieser Schleife ist die aus der Veröffentlichung von Gallinat et al. entnommene Desorptionsrate von In [25]. Aus

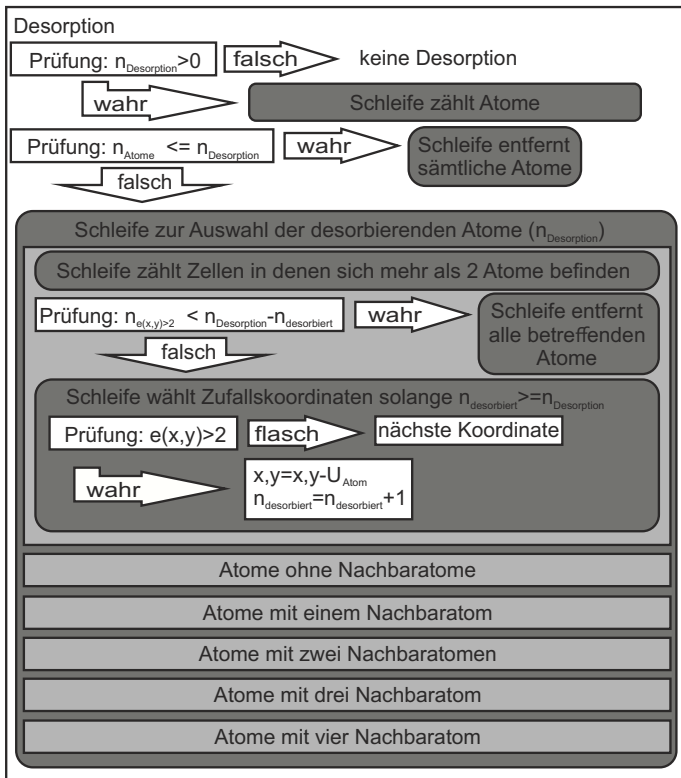


Abbildung B.6.: Blockdiagramm zu Veranschaulichung des Programmablaufs für die Desorptionsschleife.

dieser Rate wurde eine von der Substrattemperatur abhängige Wahrscheinlichkeit der Desorption ermittelt (analog zur Dekomposition). Mit Hilfe einer Schleife, welche die Matrix Zelle für Zelle durchläuft und jedes Atom zählt (n_{Atome}) und der Desorptionswahrscheinlichkeit $p_{\text{Desorption}}$ wird die Anzahl der desorbierenden Atome ermittelt zu $n_{\text{Desorption}} = n_{\text{Atome}} \cdot p_{\text{Desorption}}$. $n_{\text{Desorption}}$ gibt die Anzahl der Schleifendurchläufe an.

Zuallererst wird geprüft, ob Desorption stattfindet oder nicht. Dies geschieht durch die simple Prüfung: $n_{\text{Desorption}} > 0$. Ist dies nicht der Fall, so findet keine Desorption statt und die Desorptionsroutine ist somit abgeschlossen. Andernfalls erfolgt eine zweite Prüfung, in der die Anzahl der zu desorbierenden Atome

mit der Anzahl der auf der Oberfläche befindlichen Atome verglichen wird. Ist $n_{\text{Atome}} \leq n_{\text{Desorption}}$, werden sämtliche auf der Oberfläche befindlichen Atome von dieser entfernt. Sie desorbieren. In der Simulation wird dabei von dem entsprechenden Zellwert an der Position (x,y) der Wert U_{Atom} abgezogen. Immer wenn ein Atom desorbiert, wird zu dem Wert $n_{\text{desorbiert}}$ eins addiert. Ist $n_{\text{Atome}} > n_{\text{Desorption}}$ folgen sechs Subroutinen von denen allerdings nur die erste im Blockdiagramm (Abb.:B.6) ausführlich dargestellt ist. Die Übrigen sind dort nur benannt. Innerhalb der ersten Subroutine werden alle Atome betrachtet, die sich auf einer quasi-zweiatomigen Deckschicht befinden. Das bedeutet $e(x,y) > 2$ (siehe Gleichung:B.4). Diese Atome werden zunächst gezählt und die ermittelte Anzahl ($n_{e(x,y) > 2}$) wird dann mit $n_{\text{Desorption}}$ verglichen. Für den Fall das $n_{e(x,y) > 2} \leq n_{\text{Desorption}}$ ist, werden sämtliche betreffende Atome entfernt ($(x,y) = (x,y) - U_{\text{Atom}}$). Ist $n_{e(x,y) > 2} > n_{\text{Desorption}}$ wird innerhalb einer Schleife entschieden, welche Atome desorbieren. Dabei werden zwei Zufallszahlen für Koordinaten ermittelt. Immer dann wenn die Bedingung $e(x,y) > 2$ erfüllt ist, erfolgt die Desorption indem U_{Atom} vom Zellwert abgezogen wird. Dies geschieht solange, bis $n_{\text{desorbiert}} \geq n_{\text{Desorption}}$ erfüllt ist.

Analog zu dieser Subroutine folgen fünf weitere, die sich nacheinander Atomen ohne, mit nur einem, zwei, drei oder vier Nachbaratomen widmen. Auf diese Weise wird die koordinationsabhängige Desorption in die Simulation integriert. Da sich bei jedem Durchlauf der Subroutinen die Anzahl sowie die Koordination der Atome ändert, wird vor jeder Subroutine geprüft, wie viel Atome sich auf der Oberfläche befinden, welche Koordinationen vorliegen und wie viele Atome noch desorbiert werden müssen. Gilt nach dem Durchlaufen der letzten Subroutine immer noch $n_{\text{desorbiert}} < n_{\text{Desorption}}$, wird wieder bei der ersten Subroutine angefangen.

Ausgabe

Die Hauptausgaben sind zum einen ein Datenblatt, in dem die Grundlegenden Simulationsparameter festgehalten werden. Zusätzlich werden dort auch Informationen über die Anzahl der gesetzten und desorbierten Atome, der gebildeten und dissoziierten Moleküle sowie einige andere gespeichert. Die zweite Ausgabedatei dient der grafischen Darstellung und enthält die gesamte Matrix.

Zusätzlich zu den Hauptausgaben werden am Ende der ProgrammROUTINEN für die Belegung (nach Diffusion), den Einbau, der Dekomposition sowie der Desorption in jeder Periode eine Matrixdatei gespeichert. Somit ist es möglich den Aufbau der Inseln pro Periode zu beobachten.

Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Maruska, and J. J. Tietjen, *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN*, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [2] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983).
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer*, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [4] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 < x \leq 0.4$) films grown on sapphire substrate by MOVPE*, J. Cryst. Growth **98**, 209 (1989).
- [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEE-BI)*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L8 (1993).
- [7] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/, 2015.
- [8] K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P. H. Shingu, and A. Ohtsuki, *Fundamental absorption edge in GaN, InN and their alloys*, Solid State Commun. **11**, 617 (1972).
- [9] T. L. Tansley, and C. P. Foley, *Optical band gap of indium nitride*, J. Appl. Phys. **59**, 3241 (1986).

- [10] K. Ikuta, Y. Inoue, and O. Takai, *Optical and electrical properties of InN thin films grown on ZnO-Al₂O₃ by RF reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films **334**, 49 (1998).
- [11] T. Inushima, V. Mamutin, V. Vekshin, S. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, and S. Ohoya, *Physical properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV*, J. Cryst. Growth **227**, 481 (2001).
- [12] V. Davydov, A. Klochikhin, R. Seisyan, V. Emtsev, S. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap*, Phys. Status Solidi (b) **229**, r1 (2002).
- [13] T. Araki, Y. Saito, T. Yamaguchi, M. Kurouchi, Y. Nanishi, and H. Naoi, *Radio frequency-molecular beam epitaxial growth of InN epitaxial films on (0001) sapphire and their properties*, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2139 (2004).
- [14] C. S. Gallinat, G. Koblmüller, J. S. Brown, S. Bernardis, J. S. Speck, G. D. Chern, E. D. Readinger, H. Shen, and M. Wraback, *In-polar InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89**, 032109 (2006).
- [15] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. ichi Nagahama, *High-Brightness InGa_N Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995).
- [16] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997).
- [17] J. Seo Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells*, Phys. Rev. B **57**, R9435 (1998).
- [18] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, *Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes*, Nature **406**, 865 (2000).
- [19] D. Holec, Ph.D. thesis, University of Cambridge, 2006.
- [20] T. Langer, A. Kruse, F. A. Ketzner, A. Schwegel, L. Hoffmann, H. Jönen, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Origin of the “green gap”: Increasing nonradiative recombination in indium-rich GaInN/GaN quantum well structures*, Phys. Status Solidi (c) **8**, 2170 (2011).

- [21] M. Moseley, B. Gunning, J. Lowder, W. Alan Doolittle, and G. Namkoong, *Structural and electrical characterization of InN, InGaN, and p-InGaN grown by metal-modulated epitaxy*, J. Vac. Sci. Technol. B **31**, 03C104 (2013).
- [22] T. Yamaguchi, and Y. Nanishi, *Indium Droplet Elimination by Radical Beam Irradiation for Reproducible and High-Quality Growth of InN by RF Molecular Beam Epitaxy* Yamaguchi2009, Appl. Phys. Express **2**, 051001 (2009).
- [23] T. Yamaguchi, H. Umeda, T. Araki, and Y. Nanishi, *Application of Droplet Elimination Process by Radical-Beam Irradiation to InGaN Growth and Fabrication of InN/InGaN Periodic Structure*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 04DH08 (2011).
- [24] Z. Gacevic, V. Gomez, N. Lepetit, P. Soto Rodriguez, A. Bengoechea, S. Fernandez-Garrido, R. Nötzel, and E. Calleja, *A comprehensive diagram to grow (0001)InGaN alloys by molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **364**, 123 (2013).
- [25] C. S. Gallinat, G. Koblmüller, J. S. Brown, and J. S. Speck, *A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of In-face InN*, J. Appl. Phys. **102**, 064907 (2007).
- [26] F. Bechstedt, in *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, edited by B. Gil (Oxford University Press Inc., New York, 2002), Chap. 2., pp. 11–49.
- [27] H. Schulz, and K. Thiemann, *Crystal structure refinement of AlN and GaN*, Solid State Commun. **23**, 815 (1977).
- [28] M. A. Moram, and M. E. Vickers, *X-ray diffraction of III-nitrides*, Rep. Prog. Phys. **72**, 036502 (2009).
- [29] J. Wu, *When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives*, J. Appl. Phys. **106**, 011101 (2009).
- [30] M. Thomsen, H. Jönen, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Spontaneous polarization field in polar and nonpolar GaInN/GaN quantum well structures*, Phys. Status Solidi (b) **248**, 627 (2011).
- [31] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, and J. W. Steeds, *Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett. **69**, 337 (1996).
- [32] S.-H. Wei, and A. Zunger, *Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN*, Appl. Phys. Lett. **69**, 2719 (1996).

- [33] I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).
- [34] E. Silveira, J. Freitas, S. Schujman, and L. Schowalter, *AlN bandgap temperature dependence from its optical properties*, J. Cryst. Growth **310**, 4007 (2008).
- [35] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, P. Carrier, and S.-H. Wei, *Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5163 (2003).
- [36] H. Okumura, S. Yoshida, and T. Okahisa, *Optical properties near the band gap on hexagonal and cubic GaN*, Appl. Phys. Lett. **64**, 2997 (1994).
- [37] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Temperature dependence of the fundamental band gap of InN*, J. Appl. Phys. **94**, 4457 (2003).
- [38] H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa, and S. Yoshida, *Optical properties of AlN epitaxial thin films in the vacuum ultraviolet region*, J. Appl. Phys. **50**, 896 (1979).
- [39] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2572 (1997).
- [40] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehre, A. Bergmaier, and G. Dollinger, *Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3532 (1996).
- [41] K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami, *Preparation and optical properties of $Ga_{1-x}In_xN$ thin films*, J. Appl. Phys. **46**, 3432 (1975).
- [42] S. Strite, and H. Morkoc, *GaN, AlN, and InN: A review*, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992).
- [43] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Effects of the narrow band gap on the properties of InN*, Phys. Rev. B **66**, 201403 (2002).
- [44] J. Wu, W. Walukiewicz, S. X. Li, R. Armitage, J. C. Ho, E. R. Weber, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, A. Barcz, and R. Jakiela, *Effects of electron*

- concentration on the optical absorption edge of InN, Appl. Phys. Lett. **84**, 2805 (2004).
- [45] R. R. Pela, C. Caetano, M. Marques, L. G. Ferreira, J. Furthmüller, and L. K. Teles, *Accurate band gaps of AlGaIn, InGaIn, and AlInN alloys calculations based on LDA-1/2 approach*, Appl. Phys. Lett. **98**, 151907 (2011).
- [46] E. Sakalauskas, Ph.D. thesis, Technische Universität Ilmenau, 2012.
- [47] G. Feuillet, B. Daudin, F. Widmann, J. Rouviere, J. L. re, and M. Arlery, *Plastic versus elastic misfit relaxation in III-nitrides grown by molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **189-190**, 142 (1998).
- [48] V. Lebedev, V. Cimalla, J. Pezoldt, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schaefer, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, and D. Gonzalez, *Effect of dislocations on electrical and electron transport properties of InN thin films. I. Strain relief and formation of a dislocation network*, J. Appl. Phys. **100**, 094902 (2006).
- [49] H. Ye, P. Lu, Z. Yu, Z. Chen, B. Jia, H. Feng, and Y. Liu, *Equilibrium critical thickness for a wurtzite InGaIn/GaN heterostructure*, Superlattice Microst. **48**, 58 (2010).
- [50] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Z. Phys. A - Hadron. Nucl. **5**, 17 (1921).
- [51] E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, C. Giesen, M. Heuken, and A. Georgakilas, *Energy bandgap bowing of InAlN alloys studied by spectroscopic ellipsometry*, Appl. Phys. Lett. **92**, 191907 (2008).
- [52] G. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice* (Elsevier Science, London, 1999).
- [53] W. Seifert, G. Fitzl, and E. Butter, *Study on the growth rate in VPE of GaIn*, J. Cryst. Growth **52, Part 1**, 257 (1981).
- [54] T. Paskova, and B. Monemar, in *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, edited by B. Gil (Oxford University Press Inc., New York, 2002), Chap. 4, pp. 79–104.
- [55] Y. Lan, X. Chen, Y. Cao, Y. Xu, L. Xun, T. Xu, and J. Liang, *Low-temperature synthesis and photoluminescence of AlIn*, J. Cryst. Growth **207**, 247 (1999).

- [56] T. Richter, and R. Niewa, *Chemistry of Ammonothermal Synthesis*, Inorganics **2**, 29 (2014).
- [57] S. Fernandez-Garrido, S. Fernandez-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja, and J. S. Speck, *In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction*, J. Appl. Phys. **104**, 033541 (2008).
- [58] G. Koblmüller, R. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Hösler, and P. Pongratz, *Growth diagram and morphologies of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **93**, 9591 (2003).
- [59] B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechert, and J. S. Speck, *Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **88**, 1855 (2000).
- [60] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, W. J. DeSisto, and R. J. Gorman, *Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties*, J. Appl. Phys. **84**, 1998 (1998).
- [61] Z. Fan, and N. Newman, *Experimental determination of the rates of decomposition and cation desorption from AlN surfaces*, Mater. Sci. Eng. B. - ADV **87**, 244 (2001).
- [62] J. Matthews, and A. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations*, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- [63] A. Fischer, H. Kühne, and H. Richter, *New Approach in Equilibrium Theory for Strained Layer Relaxation*, Phys. Rev. Lett. **73**, 2712 (1994).
- [64] R. People, and J. C. Bean, *Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $Ge_xSi_{1-x}Si$ strained-layer heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **47**, 322 (1985).
- [65] S. M. Hu, *Misfit dislocations and critical thickness of heteroepitaxy*, J. Appl. Phys. **69**, 7901 (1991).
- [66] D. Holec, P. Costa, M. Kappers, and C. Humphreys, *Critical thickness calculations for InGaN/GaN*, J. Cryst. Growth **303**, 314 (2007).
- [67] W. Zhao, L. Wang, J. Wang, Z. Hao, and Y. Luo, *Theoretical study on critical thicknesses of InGaN grown on (0001) GaN*, J. Cryst. Growth **327**, 202 (2011).

- [68] K. Nakajima, *Equilibrium Phase Diagrams for Stranski-Krastanov Structure Mode of III-V Ternary Quantum Dots*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 1875 (1999).
- [69] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, and N. A. El-Masry, *Determination of the critical layer thickness in the InGaN/GaN heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2776 (1999).
- [70] M. J. Reed, N. A. El-Masry, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, *Critical layer thickness determination of GaN/InGaN/GaN double heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **77**, 4121 (2000).
- [71] M. Leyer, J. Stellmach, C. Meissner, M. Pristovsek, and M. Kneissl, *The critical thickness of InGaN on (0001)GaN*, J. Cryst. Growth **310**, 4913 (2008).
- [72] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Boguslawski, J. Bernholc, J. C. Chervin, A. Polian, and T. D. Moustakas, *Towards the Identification of the Dominant Donor in GaN*, Phys. Rev. Lett. **75**, 296 (1995).
- [73] J. A. Z. Yang, L.K. Li, and W. Wang, *Nitrogen Vacancy as the Donor: Experimental Evidence in the Ammonia Assisted Molecular Beam Epitaxy of GaN*, J. Electrochem. Soc. **144**, 3474 (1997).
- [74] J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN*, Phys. Rev. B **50**, 8067 (1994).
- [75] K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissilä, P. Hautojärvi, L. Dobrzynski, J. M. Baranowski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszomolek, T. Suski, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Observation of Native Ga Vacancies in GaN by Positron Annihilation*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3030 (1997).
- [76] D. Reynolds, D. Look, B. Jogai, J. Van Nostrand, R. Jones, and J. Jenny, *Source of the yellow luminescence band in GaN grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO*, Solid State Commun. **106**, 701 (1998).
- [77] J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN*, Appl. Phys. Lett. **69**, 503 (1996).
- [78] R. Armitage, W. Hong, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Hautakangas, and K. Saarinen, *Contributions from gallium vacancies and carbon-related defects to the "yellow luminescence" in GaN*, Appl. Phys. Lett. **82**, 3457 (2003).

- [79] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN*, Appl. Phys. Lett. **97**, 152108 (2010).
- [80] Y.-H. Kwon, S. K. Shee, G. H. Gainer, G. H. Park, S. J. Hwang, and J. J. Song, *Time-resolved study of yellow and blue luminescence in Si- and Mg-doped GaN*, Appl. Phys. Lett. **76**, 840 (2000).
- [81] D. G. Zhao, D. S. Jiang, J. J. Zhu, Z. S. Liu, H. Wang, S. M. Zhang, Y. T. Wang, and H. Yang, *Role of edge dislocation and Si impurity in linking the blue luminescence and yellow luminescence in n-type GaN films*, Appl. Phys. Lett. **95**, 041901 (2009).
- [82] D. G. Zhao, D. S. Jiang, H. Yang, J. J. Zhu, Z. S. Liu, S. M. Zhang, J. W. Liang, X. Li, X. Y. Li, and H. M. Gong, *Role of edge dislocations in enhancing the yellow luminescence of n-type GaN*, Appl. Phys. Lett. **88**, 241917 (2006).
- [83] E. Bellet-Amalric, C. Adelmann, E. Sarigiannidou, J. L. Rouviere, G. Feuillet, E. Monroy, and B. Daudin, *Plastic strain relaxation of nitride heterostructures*, J. Appl. Phys. **95**, 1127 (2004).
- [84] T. Kehagias, A. Delimitis, P. Komninou, E. Iliopoulos, E. Dimakis, A. Georgakilas, and G. Nouet, *Misfit accommodation of compact and columnar InN epilayers grown on Ga-face GaN (0001) by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **86**, 151905 (2005).
- [85] E. Dimakis, E. Iliopoulos, K. Tsagaraki, T. Kehagias, P. Komninou, and A. Georgakilas, *Heteroepitaxial growth of In-face InN on GaN (0001) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **97**, 113520 (2005).
- [86] Y. Liu, Y. Cai, L. Zhang, M. H. Xie, N. Wang, S. B. Zhang, and H. S. Wu, *Dislocation network at InN/GaN interface revealed by scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **92**, 231907 (2008).
- [87] L. R. Hoffmann, Ph.D. thesis, TU Braunschweig, 2013.
- [88] D. C. Frost, and C. A. McDowell, *The Dissociation Energy of the Nitrogen Molecule*, P. Roy. Soc. A - Math. Phys. **236**, 278 (1956).
- [89] M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, *Efficiency of NH₃ as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **72**, 350 (1998).
- [90] E. L. Piner, M. K. Behbehani, N. A. El-Masry, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, K. S. Boutros, and S. M. Bedair, *Effect of hydrogen on the indium incorporation in InGaN epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. **70**, 461 (1997).

- [91] R. J. Molnar, and T. D. Moustakas, *Growth of gallium nitride by electron-cyclotron resonance plasma-assisted molecular-beam epitaxy: The role of charged species*, J. Appl. Phys. **76**, 4587 (1994).
- [92] W. C. Hughes, W. H. Rowland, M. A. L. Johnson, S. Fujita, J. W. Cook, J. F. Schetzina, J. Ren, and J. A. Edmond, *Molecular beam epitaxy growth and properties of GaN films on GaN/SiC substrates*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1571 (1995).
- [93] V. Kirchner, H. Heinke, U. Birkle, S. Einfeldt, D. Hommel, H. Selke, and P. L. Ryder, *Ion-induced crystal damage during plasma-assisted MBE growth of GaN layers*, Phys. Rev. B **58**, 15749 (1998).
- [94] A. Sellidj, B. A. Ferguson, T. J. Mattord, B. G. Streetman, and C. B. Mullins, *Growth of GaN on sapphire (0001) using a supersonic jet of plasma-generated atomic nitrogen*, Appl. Phys. Lett. **68**, 3314 (1996).
- [95] Z. Q. He, X. M. Ding, X. Y. Hou, and X. Wang, *Molecular-beam-epitaxy growth of GaN on GaAs(100) by using reactive nitrogen source*, Appl. Phys. Lett. **64**, 315 (1994).
- [96] T. Fu, N. Newman, E. Jones, J. Chan, X. Liu, M. Rubin, N. Cheung, and E. Weber, *The influence of nitrogen ion energy on the quality of GaN films grown with molecular beam epitaxy*, J. Electron. Mater. **24**, 249 (1995).
- [97] M. Knudsen, *Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers*, Ann Phys (Leipzig) **47**, 697 (1915).
- [98] I. Langmuir, *The Vapor Pressure of Metallic Tungsten*, Phys. Rev. **2**, 329 (1913).
- [99] M. A. Herman, and H. Sitter, in *Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status*, 2 ed., edited by M. B. P. E. Gonser, R. M. Osgood Jr., and H. Sakaki (Springer, Berlin, 1996).
- [100] C. E. C. Wood, D. Desimone, K. Singer, and G. W. Wicks, *Magnesium and calcium-doping behavior in molecular-beam epitaxial III-V compounds*, J. Appl. Phys. **53**, 4230 (1982).
- [101] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces*, Philos. T. R. Soc. A **243**, 299 (1951).
- [102] T. Nishinaga, *Elementary growth process of molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **146**, 326 (1995).

- [103] R. L. Schwoebel, and E. J. Shipsey, *Step Motion on Crystal Surfaces*, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).
- [104] O. Pierre-Louis, M. R. D'Orsogna, and T. L. Einstein, *Edge Diffusion during Growth: The Kink Ehrlich-Schwoebel Effect and Resulting Instabilities*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3661 (1999).
- [105] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces* (Springer, Berlin, 2006).
- [106] Suntola, Method for producing compound thin films, 1977.
- [107] M. Ahonen, M. Pessa, and T. Suntola, *A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method*, Thin Solid Films **65**, 301 (1980).
- [108] Y. Horikoshi, M. Kawashima, and H. Yamaguchi, *Low-Temperature Growth of GaAs and AlAs-GaAs Quantum-Well Layers by Modified Molecular Beam Epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L868 (1986).
- [109] D. Sugihara, A. Kikuchi, K. Kusakabe, S. Nakamura, Y. Toyoura, T. Yamada, and K. Kishino, *2.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ High-Speed Growth of GaN by RF-Molecular Beam Epitaxy and Improvement of Crystal Quality by Migration Enhanced Epitaxy*, Phys. Status Solidi (a) **176**, 323 (1999).
- [110] H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, W. Yeo, A. Pharkya, and L. F. Eastman, *Improvement on epitaxial grown of InN by migration enhanced epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2548 (2000).
- [111] S. D. Burnham, and W. Alan Doolittle, *In situ growth regime characterization of AlN using reflection high energy electron diffraction*, J. Vac. Sci. Technol. B **24**, 2100 (2006).
- [112] S. D. Burnham, G. Namkoong, K.-K. Lee, and W. A. Doolittle, *Reproducible reflection high energy electron diffraction signatures for improvement of AlN using in situ growth regime characterization*, J. Vac. Sci. Technol. B **25**, 1009 (2007).
- [113] M. Moseley, D. Billingsley, W. Henderson, E. Trybus, and W. A. Doolittle, *Transient atomic behavior and surface kinetics of GaN*, J. Appl. Phys. **106**, 014905 (2009).
- [114] S. D. Burnham, G. Namkoong, D. C. Look, B. Clafin, and W. A. Doolittle, *Reproducible increased Mg incorporation and large hole concentration in GaN using metal modulated epitaxy*, J. Appl. Phys. **104**, 024902 (2008).

- [115] G. Namkoong, E. Trybus, K. K. Lee, M. Moseley, W. A. Doolittle, and D. C. Look, *Metal modulation epitaxy growth for extremely high hole concentrations above 10^{19} cm^{-3} in GaN*, Appl. Phys. Lett. **93**, 172112 (2008).
- [116] S. D. Burnham, W. Henderson, and W. A. Doolittle, *Closed-loop MBE growth of droplet-free GaN with very metal rich conditions using Metal Modulated Epitaxy with Mg and In*, Phys. Status Solidi (c) **5**, 1855 (2008).
- [117] M. Moseley, J. Lowder, D. Billingsley, and W. A. Doolittle, *Control of surface adatom kinetics for the growth of high-indium content InGaN throughout the miscibility gap*, Appl. Phys. Lett. **97**, 191902 (2010).
- [118] T. Yamaguchi, and Y. Nanishi, *New MBE growth method for high quality InN and related alloys using in situ monitoring technology*, Phys. Status Solidi (a) **207**, 19 (2010).
- [119] W. Braun, *Applied RHEED: Reflection High-energy Electron Diffraction During Crystal Growth* /Wolfgang Braun (Springer, Berlin, 1999).
- [120] R. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (Wiley, Hoboken, 1996).
- [121] P. Larsen, and P. Dobson, *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces* (Springer My Copy UK, Berlin, 1988).
- [122] A. Ichimiya, and P. Cohen, *Reflection High-Energy Electron Diffraction* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [123] P. Kidd, *XRD of gallium nitride and related compounds: strain, composition and layer thickness* (PANalytical, Almelo, 2009).
- [124] Y. Yao, T. Sekiguchi, Y. Sakuma, and N. Ohashi, *The influence of indium monolayer insertion on the InN epilayer grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **301-302**, 521 (2007).
- [125] C. Nörenberg, R. Oliver, M. Martin, L. Allers, M. Castell, and G. Briggs, *Stranski-Krastanov Growth of InN Nanostructures on GaN Studied by RHEED, STM and AFM*, Phys. Status Solidi (a) **194**, 536 (2002).
- [126] N. Ridley, *Densities of some indium solid solutions*, J. Less-Common Met. **8**, 354 (1965).
- [127] M. F. Wu, S. Q. Zhou, A. Vantomme, Y. Huang, H. Wang, and H. Yang, *High-precision determination of lattice constants and structural characterization of InN thin films*, J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 275 (2006).

- [128] Diese REM-Aufnahme wurde von Diana Deuse angefertigt.
- [129] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, *Step-Flow Growth of In-Polar InN by Molecular Beam Epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L730 (2006).
- [130] M. Himmerlich, A. Eisenhardt, J. A. Schaefer, and S. Krischok, *PAMBE growth and in-situ characterisation of clean (2×2) and ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° reconstructed InN(0001) thin films*, Phys. Status Solidi (b) **246**, 1173 (2009).
- [131] O. Briot, B. Maleyre, and S. Ruffenach, *Indium nitride quantum dots grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2919 (2003).
- [132] S. Ruffenach, B. Maleyre, O. Briot, and B. Gil, *Growth of InN quantum dots by MOVPE*, Phys. Status Solidi (c) **2**, 826 (2005).
- [133] W.-H. Chang, W.-C. Ke, S.-H. Yu, L. Lee, C.-Y. Chen, W.-C. Tsai, H. Lin, W.-C. Chou, M.-C. Lee, and W.-K. Chen, *Effects of growth temperature on InN/GaN nanodots grown by metal organic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **103**, 104306 (2008).
- [134] H. Wang, D. S. Jiang, J. J. Zhu, D. G. Zhao, Z. S. Liu, Y. T. Wang, S. M. Zhang, and H. Yang, *Kinetically controlled InN nucleation on GaN templates by metalorganic chemical vapour deposition*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 145410 (2009).
- [135] W. C. Ke, C. Y. Kao, and B.-R. Huang, *Growth and optical properties of high-density InN nanodots*, NSTI-Nanotech **1**, 125 (2010).
- [136] D. Xian-Qi, W. Hua-Sheng, X. Mao-Hai, X. Shi-Hong, and T. Shuk-Yin, *Nitrogen Adatom Diffusion on a Ga-Rich GaN (0001) Surface*, Chinese Phys. Lett. **21**, 527 (2004).
- [137] T. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Adatom diffusion at GaN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces*, Appl. Phys. Lett. **73**, 487 (1998).
- [138] J. Neugebauer, T. K. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup, H. Chen, and R. M. Feenstra, *Adatom Kinetics On and Below the Surface: The Existence of a New Diffusion Channel*, Phys. Rev. Lett. **90**, 056101 (2003).
- [139] A. W. Doolittle, International Workshop on Nitride Semiconductors, 2014, conference presentation.
- [140] R. Oliver, C. Nörenberg, M. Martin, M. Castell, L. Allers, and G. Briggs, *The effect of V:III ratio on the growth of InN nanostructures by molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. **532-535**, 806 (2003).

- [141] C. Herring, *Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces*, Phys. Rev. **82**, 87 (1951).
- [142] D. Du, D. J. Srolovitz, M. E. Coltrin, and C. C. Mitchell, *Systematic Prediction of Kinetically Limited Crystal Growth Morphologies*, Phys. Rev. Lett. **95**, 155503 (2005).
- [143] Q. Sun, C. D. Yerino, B. Leung, J. Han, and M. E. Coltrin, *Understanding and controlling heteroepitaxy with the kinetic Wulff plot: A case study with GaN*, J. Appl. Phys. **110**, 053517 (2011).
- [144] T. Stoica, R. Meijers, R. Calarco, T. Richter, and H. Lüth, *MBE growth optimization of InN nanowires*, J. Cryst. Growth **290**, 241 (2006).
- [145] J. Grandal, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Luna, and A. Trampert, *Accommodation mechanism of InN nanocolumns grown on Si(111) substrates by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **91**, 021902 (2007).
- [146] C. Denker, J. Malindretos, F. Werner, F. Limbach, H. Schuhmann, T. Niermann, M. Seibt, and A. Rizzi, *Self-organized growth of InN-nanocolumns on p-Si(111) by MBE*, Phys. Status Solidi (c) **5**, 1706 (2008).
- [147] C.-H. Shen, H.-Y. Chen, H.-W. Lin, S. Gwo, A. A. Klochikhin, and V. Y. Davydov, *Near-infrared photoluminescence from vertical InN nanorod arrays grown on silicon: Effects of surface electron accumulation layer*, Appl. Phys. Lett. **88**, 253104 (2006).
- [148] M. A. Sanchez-Garcia, J. Grandal, E. Calleja, S. Lazic, J. M. Calleja, and A. Trampert, *Epitaxial growth and characterization of InN nanorods and compact layers on silicon substrates*, Phys. Status Solidi (b) **243**, 1490 (2006).
- [149] S. Nishikawa, Y. Nakao, H. Naoi, T. Araki, H. Na, and Y. Nanishi, *Growth of InN nanocolumns by RF-MBE*, J. Cryst. Growth **301-302**, 490 (2007).
- [150] K. Bertness, A. Roshko, L. Mansfield, T. Harvey, and N. Sanford, *Nucleation conditions for catalyst-free GaN nanowires*, J. Cryst. Growth **300**, 94 (2007).
- [151] K. Bertness, A. Roshko, L. Mansfield, T. Harvey, and N. Sanford, *Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **310**, 3154 (2008).
- [152] J. Ristic, E. Calleja, S. Fernandez-Garrido, L. Cerutti, A. Trampert, U. Jahn, and K. H. Ploog, *On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **310**, 4035 (2008).

- [153] K. W. Kolasinski, *Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth*, Curr. Opin. Solid. St. M. **10**, 182 (2006).
- [154] B. Liu, S. R. Leone, T. Kitajima, T. H. Zhang, and C. Borca, *Imaging of defect-mediated surface morphology of GaN(000 $\bar{1}$) grown on sapphire by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **97**, 023509 (2005).
- [155] B. Heying, E. J. Tarsa, C. R. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Dislocation mediated surface morphology of GaN*, J. Appl. Phys. **85**, 6470 (1999).
- [156] F. C. Frank, S. P. F. Humphreys-Owen, I. N. Stranski, H. K. Hardy, W. K. Burton, N. Cabrera, R. S. Bradley, J. L. Amoros, C. W. Bunn, and U. R. Evans, *General discussion*, Discuss. Faraday Soc. **5**, 66 (1949).
- [157] F. C. Frank, *Capillary equilibria of dislocated crystals*, Acta Crystallogr. **4**, 497 (1951).
- [158] W. Qian, G. S. Rohrer, M. Skowronski, K. Doverspike, L. B. Rowland, and D. K. Gaskill, *Open-core screw dislocations in GaN epilayers observed by scanning force microscopy and high-resolution transmission electron microscopy*, Appl. Phys. Lett. **67**, 2284 (1995).
- [159] D. Cherns, W. Young, J. Steeds, F. Ponce, and S. Nakamura, *Observation of coreless dislocations in α -GaN*, J. Cryst. Growth **178**, 201 (1997).
- [160] G. Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen*, Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901).
- [161] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, and A. R. Smith, *Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model*, Phys. Rev. B **61**, 9932 (2000).
- [162] A. R. Smith, V. Ramachandran, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. E. Northrup, *Wurtzite GaN surface structures studied by scanning tunneling microscopy and reflection high energy electron diffraction*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1641 (1998).
- [163] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, and B. Daudin, *Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001)*, Phys. Rev. B **64**, 195406 (2001).

- [164] C. Adelman, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, G. Mula, and B. Daudin, *Dynamically stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN*, J. Appl. Phys. **91**, 9638 (2002).
- [165] C. Adelman, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, and J. Neugebauer, *Gallium adsorption on (0001) GaN surfaces*, Phys. Rev. B **67**, 165419 (2003).
- [166] G. Koblmüller, R. Averbeck, H. Riechert, and P. Pongratz, *Direct observation of different equilibrium Ga adlayer coverages and their desorption kinetics on GaN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces*, Phys. Rev. B **69**, 035325 (2004).
- [167] G. Koblmüller, P. Pongratz, R. Averbeck, and H. Riechert, *Delayed nucleation during molecular-beam epitaxial growth of GaN observed by line-of-sight quadrupole mass spectrometry*, Appl. Phys. Lett. **80**, 2281 (2002).
- [168] G. Koblmüller, P. Pongratz, R. Averbeck, and H. Riechert, *Nucleation Phenomena during Molecular Beam Epitaxy of GaN Observed by Line-of-Sight Quadrupole Mass Spectrometry*, Phys. Status Solidi (A) **194**, 515 (2002).
- [169] N. Kaufmann, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Federale De Lausanne, 2013.
- [170] J. G. Lozano, A. M. Sanchez, R. Garcia, D. Gonzalez, D. Araujo, S. Ruffenach, and O. Briot, *Nucleation of InN quantum dots on GaN by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **87**, 263104 (2005).
- [171] L. Zhou, T. Xu, D. J. Smith, and T. D. Moustakas, *Microstructure of relaxed InN quantum dots grown on GaN buffer layers by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **88**, 231906 (2006).
- [172] O. A. Laboutin, and R. E. Welser, *Impact of GaN buffer layer on the growth and properties of InN islands*, Appl. Phys. Lett. **92**, 223103 (2008).
- [173] E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Homoeptaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **82**, 5472 (1997).
- [174] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, *Threading dislocations in In-polar InN films and their effects on surface morphology and electrical properties*, Appl. Phys. Lett. **90**, 151901 (2007).

- [175] C. A. Fabien, B. P. Gunning, W. Alan Doolittle, A. M. Fischer, Y. O. Wei, H. Xie, and F. A. Ponce, *Low-temperature growth of InGaN films over the entire composition range by MBE*, J. Cryst. Growth **425**, 115 (2015).
- [176] V. A. Odnoblyudov, A. Y. Egorov, A. R. Kovsh, A. E. Zhukov, N. A. Maleev, E. S. Semenova, and V. M. Ustinov, *Thermodynamic analysis of the MBE growth of GaInAsN*, Semicond. Sci. Technol. **16**, 831 (2001).
- [177] X. Zhang, P. Dapkus, D. Rich, I. Kim, J. Kobayashi, and N. Kobayashi, *InGaN/GaN quantum well growth on pyramids of epitaxial lateral overgrown GaN*, J. Electron. Mater. **29**, 10 (2000).
- [178] S. Khatsevich, D. H. Rich, X. Zhang, W. Zhou, and P. D. Dapkus, *Temperature dependence of excitonic recombination in lateral epitaxially overgrown InGaN/GaN quantum wells studied with cathodoluminescence*, J. Appl. Phys. **95**, 1832 (2004).
- [179] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos, and J. L. Rouviere, *Improved quality GaN grown by molecular beam epitaxy using In as a surfactant*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2642 (1998).
- [180] C. K. Shu, J. Ou, H. C. Lin, W. K. Chen, and M. C. Lee, *Isoelectronic In-doping effect in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **73**, 641 (1998).
- [181] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, H. Amano, and I. Akasaki, *Strain relief and its effect on the properties of GaN using isoelectronic In doping grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **75**, 4106 (1999).
- [182] H. Yuan, S. J. Chua, S. Tripathy, and P. Chen, *Effects of indium surfactant on the crystalline and optical properties of GaN during initial growth stage*, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1814 (2003).
- [183] J. E. Northrup, and C. G. Van de Walle, *Indium versus hydrogen-terminated GaN(0001) surfaces: Surfactant effect of indium in a chemical vapor deposition environment*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4322 (2004).
- [184] N. Gogneau, E. Sarigiannidou, E. Monroy, S. Monnoye, H. Mank, and B. Daudin, *Surfactant effect of gallium during the growth of GaN on AlN(000 $\bar{1}$) by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1421 (2004).
- [185] H. Komaki, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, M. Ozeki, and T. Ikari, *Growth of In-rich InGaN films on sapphire via GaN layer by RF-MBE*, J. Cryst. Growth **301-302**, 473 (2007).

- [186] Y. Nanishi, Y. Saito, and T. Yamaguchi, *RF-Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 2549 (2003).
- [187] M. Kurouchi, T. Araki, H. Naoi, T. Yamaguchi, A. Suzuki, and Y. Nanishi, *Growth and properties of In-rich InGaN films grown on (0001) sapphire by RF-MBE*, Phys. Status Solidi (B) **241**, 2843 (2004).
- [188] E. Iliopoulos, A. Georgakilas, E. Dimakis, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, and N. T. Pelekanos, *InGaN(0001) alloys grown in the entire composition range by plasma assisted molecular beam epitaxy*, Phys. Status Solidi (A) **203**, 102 (2006).
- [189] K. Xu, and A. Yoshikawa, *Effects of film polarities on InN growth by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **83**, 251 (2003).
- [190] G. Koblmüller, C. S. Gallinat, S. Bernardis, J. S. Speck, G. D. Chern, E. D. Readinger, H. Shen, and M. Wraback, *Optimization of the surface and structural quality of N-face InN grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89**, 071902 (2006).
- [191] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, *Temperature-dependent growth and characterization of N-polar InN films by molecular beam epitaxy*, Phys. Status Solidi (B) **243**, 1456 (2006).
- [192] C. S. Gallinat, G. Koblmüller, J. S. Brown, and J. S. Speck, *A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of In-face InN*, J. Appl. Phys. **102**, 064907 (2007).
- [193] H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, J. Wu, W. Walukiewicz, V. Cimalla, and O. Ambacher, *Growth of a-plane InN on r-plane sapphire with a GaN buffer by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1136 (2003).
- [194] E. Calleja, J. Grandal, M. A. Sanchez-Garcia, M. Niebelschütz, V. Cimalla, and O. Ambacher, *Evidence of electron accumulation at nonpolar surfaces of InN nanocolumns*, Appl. Phys. Lett. **90**, 262110 (2007).
- [195] X. Zhu, L. Guo, M. Peng, B. Ge, J. Zhang, G. Ding, H. Jia, H. Chen, and J. Zhou, *Characterization of a-plane InN film grown on r-plane sapphire by MOCVD*, J. Cryst. Growth **310**, 3726 (2008).
- [196] G. Koblmüller, G. D. Metcalfe, M. Wraback, F. Wu, C. S. Gallinat, and J. S. Speck, *In adlayer mediated molecular beam epitaxial growth and properties of a-plane InN on freestanding GaN*, Appl. Phys. Lett. **94**, 091905 (2009).

- [197] V. Darakchieva, M.-Y. Xie, N. Franco, F. Giuliani, B. Nunes, E. Alves, C. L. Hsiao, L. C. Chen, T. Yamaguchi, Y. Takagi, K. Kawashima, and Y. Nanishi, *Structural anisotropy of nonpolar and semipolar InN epitaxial layers*, J. Appl. Phys. **108**, 073529 (2010).
- [198] R. Swendsen, P. Kortman, D. Landau, and H. Muller-Krumbhaar, *Spiral growth of crystals: Simulations on a stochastic model*, J. Cryst. Growth **35**, 73 (1976).
- [199] G. H. Gilmer, *Computer simulation of crystal growth*, J. Cryst. Growth **42**, 3 (1977).
- [200] H. Cuppen, E. van Veenendaal, J. van Suchtelen, W. van Enckevort, and E. Vlieg, *A Monte Carlo study of dislocation growth and etching of crystals*, J. Cryst. Growth **219**, 165 (2000).
- [201] K. M. Tracy, W. J. Mecouch, R. F. Davis, and R. J. Nemanich, *Preparation and characterization of atomically clean, stoichiometric surfaces of n- and p-type GaN(0001)*, J. Appl. Phys. **94**, 3163 (2003).
- [202] S. W. King, J. P. Barnak, M. D. Bremser, K. M. Tracy, C. Ronning, R. F. Davis, and R. J. Nemanich, *Cleaning of AlN and GaN surfaces*, J. Appl. Phys. **84**, 5248 (1998).

Danksagung

Abschließend möchte ich die Gelegenheit nutzen um denjenigen meinen Dank auszudrücken, die einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Professor Dr. Andreas Hangleiter für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die stets exzellente Betreuung während der gesamten Promotionszeit.
- Des Weiteren möchte ich mich bei Professor Dr. Andreas Waag für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie bei Prof. Dr. Patrick Recher für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.
- Für zahlreiche sehr hilfreiche Diskussionen und Anregungen möchte ich mich bei Dr. Uwe Rossow und Dr. Heiko Bremers bedanken.
- Ein weiterer besonderer Dank gilt den fleißigen Korrekturlesern Christopher Hein, Dr. Torsten Langer sowie Dr. Kerstin Brachwitz.
- Für Denkanstöße, Ideen und zahlreiche Diskussionen möchte ich mich außerdem bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe bedanken: Dr. Holger Jönen, Dr. Lars Hoffmann, Ernst Ronald Buß, Fedor Alexej Ketzer, Martina Thomson, Dr. Jörg Hisek, Samir Hammadi, Moritz Brendel und Manuela Klisch.
- Für Hilfeleistungen bei technischen Problemen oder Verwaltungsangelegenheiten bedanke ich mich bei: Dagmar Schumacher, Diana Deuse, Ingeborg Westphal, Frank Werner, Richard Böttge und Holger Kroker.
- Insbesondere bei meiner Familie in Wittenberg wie in Oschatz, die mich in allen Belangen unterstützt hat, bedanke ich mich sehr.